

JP2003035948

Title:
POSITIVE RADIATION-SENSITIVE COMPOSITION

Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive radiation-sensitive composition exhibiting high sensitivity and high resolution in pattern formation by irradiation with active light. **SOLUTION:** The positive radiation-sensitive composition contains (A) at least one compound having a specified structure which generates an acid when irradiated with active light and (B) a resin having a group which is decomposed by the action of the acid to increase solubility in an alkali developing solution.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-35948
(P2003-35948A)

(43) 公開日 平成15年2月7日 (2003.2.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード* (参考)
G 0 3 F 7/004	5 0 3	G 0 3 F 7/004	5 0 3 A 2 H 0 2 5
7/039	6 0 1	7/039	6 0 1

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 51 頁)

(21) 出願番号 特願2002-141737 (P2002-141737)
(22) 出願日 平成14年5月16日 (2002.5.16)
(31) 優先権主張番号 特願2001-148006 (P2001-148006)
(32) 優先日 平成13年5月17日 (2001.5.17)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005201
富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地
(72) 発明者 児玉 邦彦
静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写
真フイルム株式会社内
(74) 代理人 100105647
弁理士 小栗 昌平 (外4名)
Fターム (参考) 2H025 AA01 AA02 AB16 AC04 AC08
AD03 BE07 BE10 BC00 CB08
CB41 CC20 FA17

(54) 【発明の名称】 ポジ型感放射線性組成物

(57) 【要約】

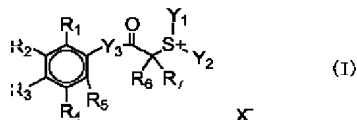
【課題】 活性光線の照射によるパターン形成において、高感度、高解像度を示すポジ型感放射線性組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 活性光線の照射により酸を発生する特定の構造の化合物少なくとも1種、及び (B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 活性光線の照射により酸を発生する下記式 (I) に示す化合物少なくとも1種、及び
(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

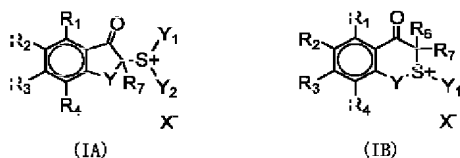
【化1】



式 (I) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (I) の構造を2つ以上有していてもよい。

【請求項2】 (A) の化合物が下記一般式 (IA) または (IB) で表される化合物であることを特徴とする、請求項1に記載のポジ型感放射線性組成物。

【化2】



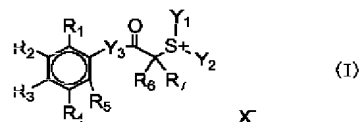
式 (IA) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。式 (IB) 中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式 (I) 中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【請求項3】 (C) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする、請求項1又は2に記載のポジ型感放射線性組成物。

【請求項4】 (A) 活性光線の照射により酸を発生する下記式 (I) に示す化合物少なくとも1種、(C) 酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低

分子溶解阻止化合物、及び (D) 水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【化3】



式 (I) 中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式 (I) の構造を2つ以上有していてもよい。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用されるポジ型感放射線性組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】平版印刷板やIC等の半導体製造工程、液晶、サーマルヘッド等の回路基板の製造、更にその他のフォトファブ리케이션工程に使用される感光性組成物としては、種々の組成物があり、一般的にフォトレジスト感光性組成物が使用され、それは大きく分けるとポジ型とネガ型の2種ある。ポジ型フォトレジスト感光性組成物の一つとして、米国特許第4,491,628号、欧州特許第249,139号等に記載されている化学増幅系レジスト組成物がある。化学増幅系ポジ型レジスト組成物は、遠紫外光などの放射線の照射により露光部に酸を生成させ、この酸を触媒とする反応によって、活性放射線の照射部と非照射部の現像液に対する溶解性を変化させパターンを基板上に形成させるパターン形成材料である。

【0003】このような例として、光分解により酸を発生する化合物と、アセタール又はO, N-アセタール化合物との組合せ (特開昭48-89003号)、オルトエステル又はアミドアセタール化合物との組合せ (特開

昭51-120714号)、主鎖にアセタール又はケタール基を有するポリマーとの組合せ(特開昭53-133429号)、エノールエーテル化合物との組合せ(特開昭55-12995号)、N-アシルイミノ炭酸化合物との組合せ(特開昭55-126236号)、主鎖にオルトエステル基を有するポリマーとの組合せ(特開昭56-17345号)、第3級アルキルエステル化合物との組合せ(特開昭60-3625号)、シリルエステル化合物との組合せ(特開昭60-10247号)、及びシリルエーテル化合物との組合せ(特開昭60-37549号、特開昭60-121446号)等を挙げることができる。これらは原理的に量子収率が1を越えるため、高い感光性を示す。

【0004】同様に、室温経時下では安定であるが、酸存在下加熱することにより分解し、アルカリ可溶化する系として、例えば、特開昭59-45439号、特開昭60-3625号、特開昭62-229242号、特開昭63-27829号、特開昭63-36240号、特開昭63-250642号、Polym. Eng. Sci., 23巻、1012頁(1983); ACS. Sym. 242巻、11頁(1984); Semiconductor World 1987年、11月号、91頁; Macromolecules, 21巻、1475頁(1988); SPIE, 920巻、42頁(1988)等に記載されている露光により酸を発生する化合物と、第3級又は2級炭素(例えば α -ブチル、2-シクロヘキセニル)のエステル又は炭酸エステル化合物との組合せ系が挙げられる。これらの系も高感度を有し、遠紫外光領域での吸収が小さいことから、超微細加工が可能な光源短波長化に有効な系となり得る。

【0005】上記ポジ型化学増幅レジストは、アルカリ可溶性樹脂、放射線露光によつて酸を発生する化合物(光酸発生剤)、及び酸分解性基を有しアルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止化合物から成る3成分系と、酸との反応により分解しアルカリ可溶となる基を有する樹脂と光酸発生剤からなる2成分系に大別できる。これら2成分系あるいは3成分系のポジ型化学増幅レジストにおいては、露光により光酸発生剤からの酸を介在させて、熱処理後現像してレジストパターンを得るものである。

【0006】これらポジ型化学増幅レジストは、上述したように、超微細加工が可能な光源の短波長化に有効な系となり得るものであるが、さらに解像力の向上が求められている。光酸発生剤としては、トリアリールスルホニウム塩、フェナシルスルホニウム塩、ヨードニウム塩等がよく知られている。特開2000-292917号には酸分解性重合体とトリフェニルスルホニウム塩とフェナシルスルホニウム塩の酸発生剤混合物を含有するレジスト組成物が記載されている。トリアリールスルホニウム塩は光酸発生能に優れるが、吸収が大きいため、感度向上のために多量に添加するとレジスト膜の光透過率が低下してしまい、テーバーと呼ばれるプロファイルに

なってしまう。一方、フェナシルスルホニウム塩は吸収は比較的小さいものの、光酸発生能が低いため、これを用いたレジストは、感度が低下してしまうという問題があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】したがって、本発明の目的は、活性光線の照射によるパターン形成において、高感度、高解像度を示すポジ型感放射線性組成物を提供することにある。

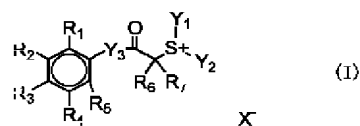
【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、鋭意検討した結果、活性光線の照射により酸を発生する化合物として特定の構造の化合物を用いることによって、上記目的を達成し得ることを見出し、本発明に至った。

【0009】(1) (A) 活性光線の照射により酸を発生する下記式(I)に示す化合物少なくとも1種、及び(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【0010】

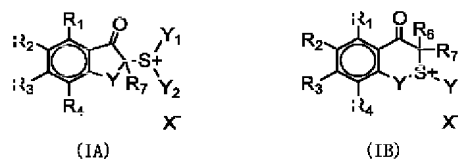
【化4】



【0011】式(I)中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 とが結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0012】(2) (A) の化合物が下記一般式(IA)または(IB)で表される化合物であることを特徴とする前記(1)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【化5】



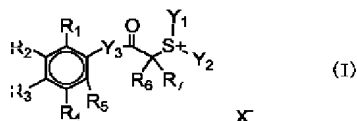
【0013】式(I A)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。式(I B)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、上記式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0014】(3) (C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物を更に含有することを特徴とする、前記(1)又は(2)に記載のポジ型感放射線性組成物。

【0015】(4) (A)活性光線の照射により酸を発生する下記式(I)に示す化合物少なくとも1種、(C)酸により分解しうる基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下の低分子溶解阻止化合物、及び(D)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂を含有することを特徴とするポジ型感放射線性組成物。

【0016】

【化6】



【0017】式(I)中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0018】尚、本発明においては、照射用のエネルギー線として電子線を使用した場合でも優れた性能を示すことができる。電子線で照射する場合、入射する電子が電荷を持ち、レジストを構成する物質の原子核や電子と相互作用を及ぼしあうため、電子線がレジスト膜に入射すれば必ず散乱が起こり、そのためパターンプロファイルが劣化するという問題があった。また、微細パターンを解像するためにビーム径を絞って照射してもこの散乱によって照射面積が広がり解像力が劣化するという問題もあった。本発明の組成物は、これらの電子線照射によ

る問題も見事に解決できた。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明は、

1. (A)活性光線の照射により酸を発生する上記式(I)に示す化合物を少なくとも1種、及び(B)酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂を必須成分として含有するポジ型感放射線性組成物(以下「第1組成物」ともいう)と、
2. (A)活性光線の照射により酸を発生する上記式(I)に示す化合物を少なくとも1種、(C)酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物、及び(D)水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂(以下単にアルカリ可溶性樹脂とも言う。)を必須成分として含有するポジ型感放射線性組成物(以下「第2組成物」ともいう)を包含する。以下、単にポジ型感放射線性組成物あるいは組成物と称する場合は、第1組成物及び第2組成物の両者を含む。また、本発明において、活性光線とは、遠紫外線(KrFエキシマレーザー、ArFエキシマレーザー)、電子線、X線、イオン線を表す。

【0020】以下、まずこれらポジ型感放射線性組成物に含有される化合物、樹脂等の成分について詳細に説明する。

【0021】〔組成物に含有される各成分の説明〕

〔1〕(A)活性光線の照射により酸を発生する上記式(I)に示す化合物(以下単に(A)成分又は酸発生剤ともいう)

本発明に用いられる酸発生剤は、活性光線又は放射線の照射により酸を発生する上記式(I)に示す化合物であり、式(I A)又は式(I B)で示される化合物がより好ましい。式(I)中、 $R_1 \sim R_5$ は、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、ニトロ基、ハロゲン原子、アルキルオキシカルボニル基又はアリール基を表し、 $R_1 \sim R_5$ のうち少なくとも2つ以上が結合して環構造を形成してもよい。 R_6 及び R_7 は、水素原子、アルキル基、シアノ基又はアリール基を表す。 Y_1 及び Y_2 は、アルキル基、アリール基、アラルキル基又はヘテロ原子を含む芳香族基を表し、 Y_1 と Y_2 が結合して環を形成してもよい。 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表す。 X^- は、非求核性アニオンを表す。但し、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環を形成するか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環を形成する。尚、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

【0022】 $R_1 \sim R_7$ のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~5のアルキル基であり、無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、

sec-ブチル基、t-ブチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のアルコキシ基及びアルキルオキシカルボニル基におけるアルコキシ基は、置換あるいは無置換のアルコキシ基であり、好ましくは炭素数1~5のアルコキシ基であり、無置換のアルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_7$ 、 Y_1 、 Y_2 のアリール基は、置換あるいは無置換のアリール基であり、好ましくは炭素数6~14のアリール基であり、無置換のアリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。 $R_1 \sim R_5$ のハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等を挙げることができる。

【0023】 Y_1 及び Y_2 のアルキル基は、置換あるいは無置換のアルキル基であり、好ましくは炭素数1~30のアルキル基である。無置換のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基等の直鎖状若しくは分岐状のアルキル基、及びシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等の環状のアルキル基を挙げることができる。

【0024】 Y_1 及び Y_2 のアラルキル基は、置換あるいは無置換のアラルキル基であり、好ましくは炭素数7~12のアラルキル基であり、無置換のアラルキル基としては、例えば、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等を挙げることができる。

【0025】ヘテロ原子を含む芳香族基とは、例えば炭素数4~14のアリール基等の芳香族基に、ヘテロ原子、例えば、窒素原子、酸素原子、硫黄原子等を有する基を表す。 Y_1 及び Y_2 のヘテロ原子を含む芳香族基としては、置換あるいは無置換のヘテロ原子を含む芳香族基であり、無置換のものとしては、例えば、フラン、チオフェン、ピロール、ピリジン、インドール等の複素環式芳香族炭化水素基が挙げられる。

【0026】 Y_1 と Y_2 とは結合して、式(1)中の S^+ とともに、環を形成してもよい。この場合、 Y_1 と Y_2 とが結合して形成する基としては、例えば、炭素数4~10のアルキレン基、好ましくはブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、特に好ましくはブチレン基、ペンチレン基を挙げることができる。また、 Y_1 と Y_2 と結合して、式(1)中の S^+ とともに形成した環の中に、ヘテロ原子を含んでもよい。

【0027】上記のアルキル基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリール基、アラルキル基の各々は、例えば、ニトロ基、ハロゲン原子、カルボキシ基、水酸基、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~5)等で置換されていてもよい。更にアリール基、アラルキル基については、アルキル基(好ましくは炭素数1~5)で置換されていてもよい。ま

た、アルキル基の置換基としては、ハロゲン原子が好ましい。

【0028】 Y_3 は、単結合または2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していてもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-CONR-$ (R は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。

【0029】 X^- の非求核性アニオンとしては、例えば、スルホン酸アニオン、カルボン酸アニオン等を挙げることができる。非求核性アニオンとは、求核反応を起こす能力が著しく低いアニオンであり、分子内求核反応による経時分解を抑制することができるアニオンである。これによりレジストの経時安定性が向上する。スルホン酸アニオンとしては、例えば、アルキルスルホン酸アニオン、アリールスルホン酸アニオン、カンファースルホン酸アニオンなどが挙げられる。カルボン酸アニオンとしては、例えば、アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン、アラルキルカルボン酸アニオンなどが挙げられる。

【0030】アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基としては、好ましくは炭素数1~30のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコシル基、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボニル基、ボロニル基等を挙げることができる。アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基としては、好ましくは炭素数6~14のアリール基、例えば、フェニル基、トリル基、ナフチル基等を挙げることができる。

【0031】上記アルキルスルホン酸アニオン及びアリールスルホン酸アニオンにおけるアルキル基及びアリール基は、置換基を有していてもよい。置換基としては、例えば、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0032】ハロゲン原子としては、例えば、塩素原子、臭素原子、弗素原子、沃素原子等を挙げることができる。アルキル基としては、例えば、好ましくは炭素数1~15のアルキル基、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、ペンチル基、ネオペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、エイコ

シル基等を挙げることができる。アルコキシ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基、例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等を挙げることができる。アルキルチオ基としては、例えば、好ましくは炭素数1～15のアルキルチオ基、例えば、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、イソプロピルチオ基、*n*-ブチルチオ基、イソブチルチオ基、*sec*-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ネオペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、ウンデシルチオ基、ドデシルチオ基、トリデシルチオ基、テトラデシルチオ基、ペンタデシルチオ基、ヘキサデシルチオ基、ヘプタデシルチオ基、オクタデシルチオ基、ノナデシルチオ基、エイコシルチオ基等を挙げることができる。尚、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基は、更にハロゲン原子(好ましくはフッ素原子)で置換されていることもよい。

【0033】アルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基としては、アルキルスルホン酸アニオンにおけるアルキル基と同様のものを挙げることができる。アリールカルボン酸アニオンにおけるアリール基としては、アリールスルホン酸アニオンにおけるアリール基と同様のものを挙げることができる。アラルキルカルボン酸アニオンにおけるアラルキル基としては、好ましくは炭素数6～12のアラルキル基、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基、ナフチルメチル基等を挙げることができる。

【0034】上記アルキルカルボン酸アニオン、アリールカルボン酸アニオン及びアラルキルカルボン酸アニオンにおけるアルキル基、アリール基及びアラルキル基は置換基を有していることもよく、置換基としては、例えば、アリールスルホン酸アニオンにおけると同様のハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基等を挙げることができる。

【0035】その他の非求核性アニオンとしては、例えば、弗素化磷、弗素化硼素、弗素化アンチモン等を挙げ

ることができる。

【0036】尚、本発明の式(I)において、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと Y_1 又は Y_2 の少なくとも一つが結合して環が形成されるか、若しくは、 R_1 から R_5 の少なくとも1つと R_6 又は R_7 の少なくとも1つが結合して環が形成されている。式(I)に示す化合物は、環を形成することにより、立体構造が固定され、光分解能が向上する。また、 R_1 から R_7 のいずれか、若しくは、 Y_1 又は Y_2 のいずれかの位置で、連結基を介して結合し、式(I)の構造を2つ以上有していてもよい。

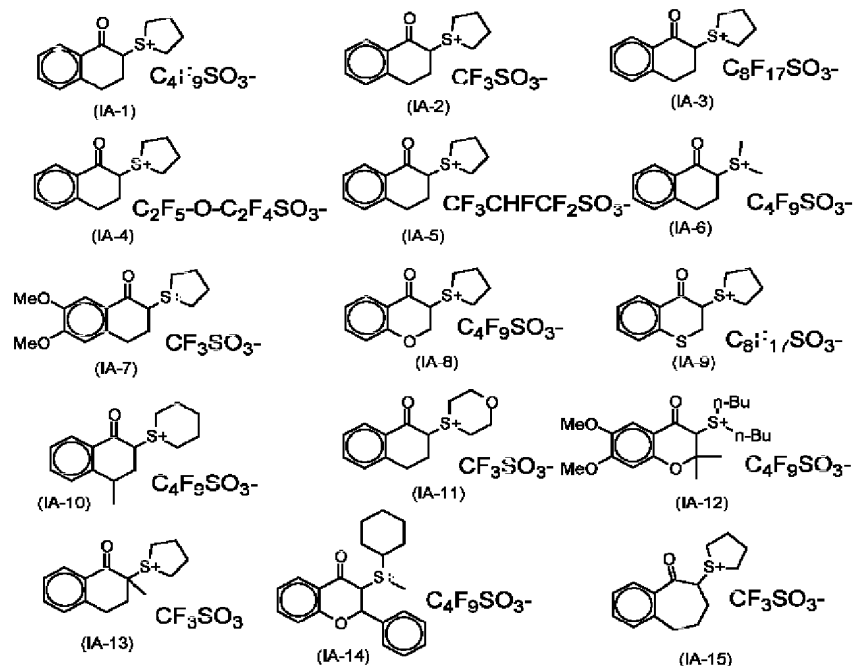
【0037】また、本発明の式(I)の化合物は、上記した一般式(IA)又は(IB)であるのが好ましい。式(IA)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_7 、 Y_1 、 Y_2 及び X^- は、式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。式(IB)中、 $R_1 \sim R_4$ 、 R_6 、 R_7 、 Y_1 及び X^- は、式(I)中のものと同様であり、 Y は、単結合又は2価の連結基を表す。

【0038】 Y は、単結合又は2価の連結基を表し、2価の連結基としては、置換していることもよいアルキレン基、アルケニレン基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-CONR-$ (R は、水素、アルキル基、アシル基である。)、及びこれらのうち2つ以上を含んでもよい連結基が好ましい。式(IA)中、 Y としてはアルキレン基又は酸素原子を含むアルキレン基、硫黄原子を含むアルキレン基が好ましく、具体的にはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ が好ましく、最も好ましくはエチレン基、 $-CH_2-O-$ 、 $-CH_2-S-$ のように6員環を形成する連結基である。6員環を形成することによりカルボニル平面と $C-S$ シグマ結合がより垂直に近くなり、軌道相互作用により光分解効率が向上する。

【0039】以下に、本発明の上記式(I)で表される化合物の具体例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

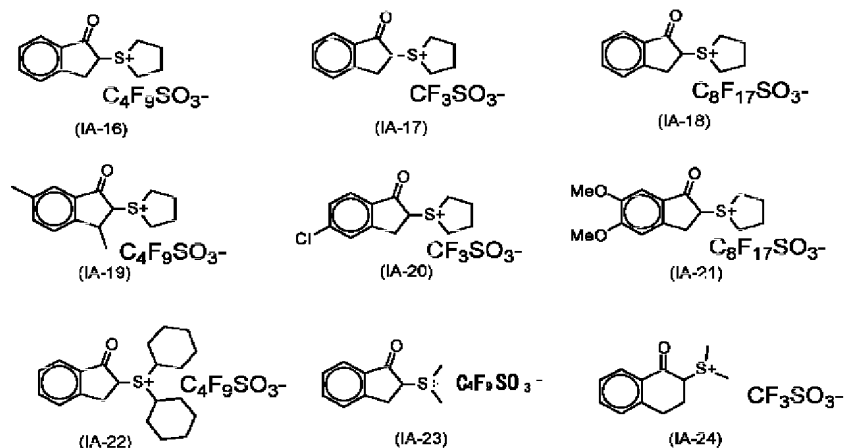
【0040】

【化7】



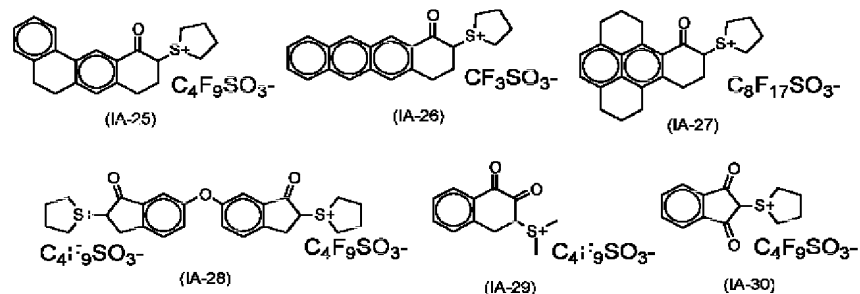
【0041】

【化8】



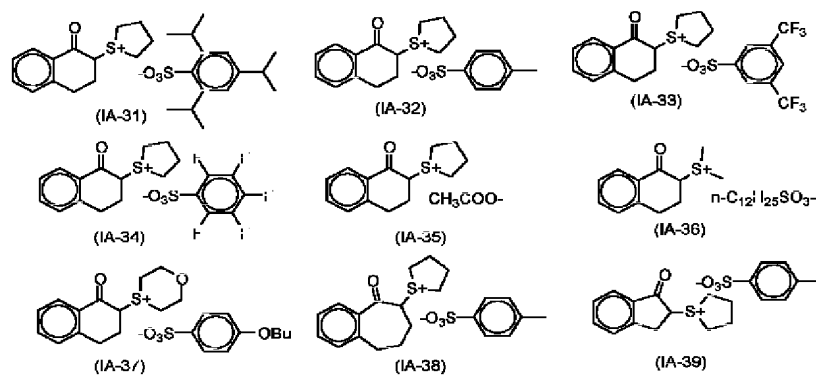
【0042】

【化9】



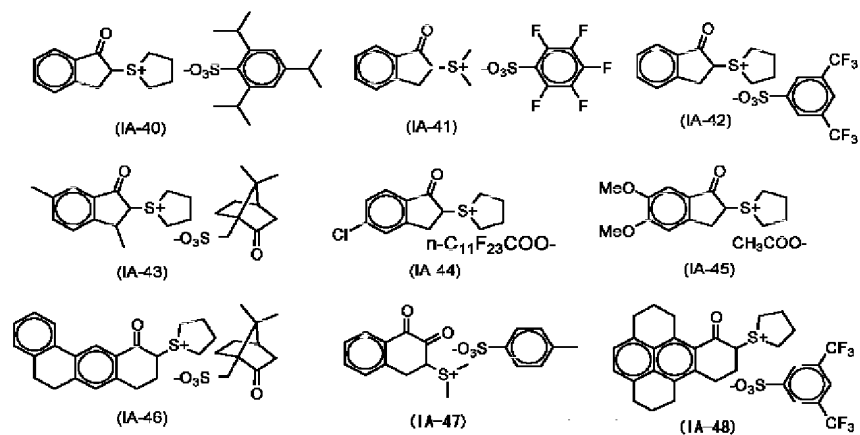
【0043】

【化10】



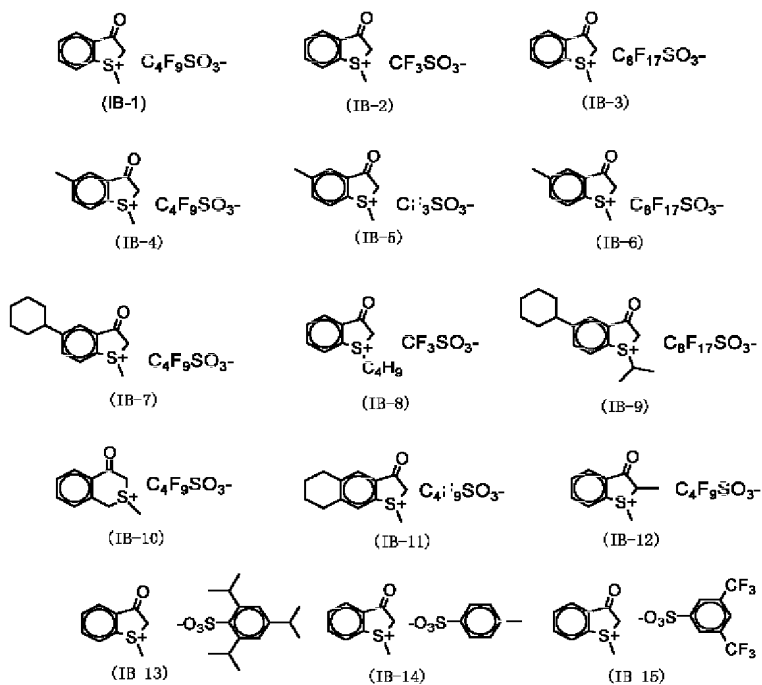
【0044】

【化11】



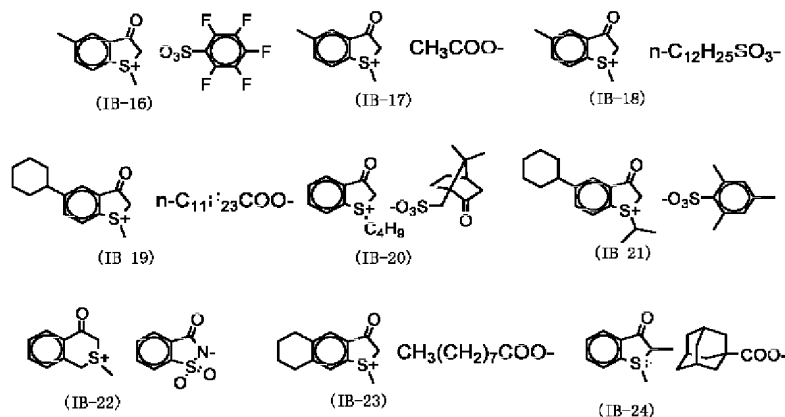
【0045】

【化12】



【0046】

【化13】



【0047】上記式(I)の化合物は、1種単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0048】式(IA)に示す化合物は、対応する α -ハロ環状ケトンとスルフィド化合物を反応させる方法、或いは対応する環状ケトンシリルエノールエーテルに変換した後、スルホキシドと反応させることにより得ることができる。式(IB)に示す化合物は、アルールアルキルスルフィドに α -又は β -ハロゲン化ハライドを反応させることにより得ることができる。

【0049】(A)成分の化合物の本発明のポジ型感光性組成物中の含量は、組成物の固形分を基準として、0.1~20重量%が好ましく、より好ましくは0.5~10重量%、更に好ましくは1~7重量%である。

【0050】(A)成分以外の併用しうる酸発生化合物本発明においては、成分(A)以外に、活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物を併用してもよい。本発明の成分(A)と併用しうる光酸発生剤の使用量は、モル比(成分(A)/その他の酸発生剤)で、通常100/0~20/80、好ましくは100/0~40/60、更に好ましくは100/0~50/50である。そのような併用可能な光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、あるいはマイクロレジスト等に使用されている活性光線又は放射線の照射により酸を発生する公知の化合物及びそれらの混合物を適宜に選択して使用することができる。

【0051】たとえば、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等のオニウム塩、有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、 α -ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物を挙げることができる。

【0052】また、これらの活性光線又は放射線の照射により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖又は側鎖に導入した化合物、たとえば、米国特許第3,849,137号、独国特許第3914407号、特

開昭63-26653号、特開昭55-164824号、特開昭62-69263号、特開昭63-146038号、特開昭63-163452号、特開昭62-153853号、特開昭63-146029号等に記載の化合物を用いることができる。

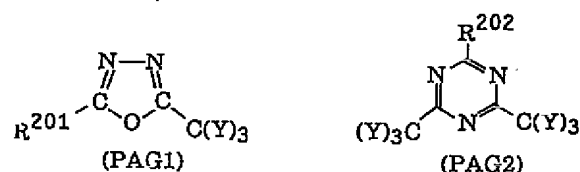
【0053】さらに米国特許第3,779,778号、欧州特許第126,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0054】上記併用可能な活性光線又は放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1)トリハロメチル基が置換した下記一般式(PAG1)で表されるオキサゾール誘導体又は一般式(PAG2)で表されるS-トリアジン誘導体。

【0055】

【化14】

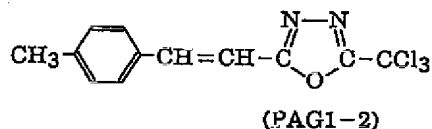
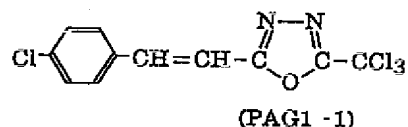


【0056】式中、 R^{201} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、 R^{202} は置換もしくは未置換のアリール基、アルケニル基、アルキル基、 $-C(Y)_3$ をしめす。Yは塩素原子又は臭素原子を示す。

【0057】具体的には以下の化合物を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

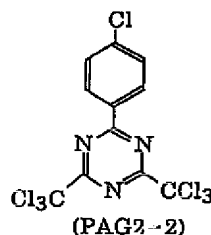
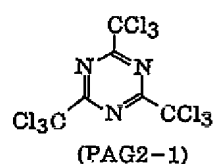
【0058】

【化15】



【0059】

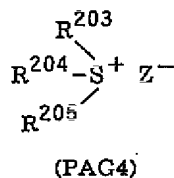
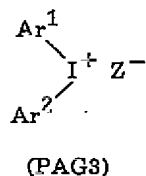
【化16】



【0060】(2) 下記の一般式 (PAG3) で表されるヨードニウム塩、又は一般式 (PAG4) で表されるスルホニウム塩。

【0061】

【化17】



【0068】

【0062】ここで式 Ar^1 、 Ar^2 は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。好ましい置換基としては、アルキル基、ハロアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ニトロ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基、ヒロドキシ基、メルカプト基及びハロゲン原子が挙げられる。

【0063】 R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} は各々独立に、置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。好ましくは、炭素数6~14のアリール基、炭素数1~8のアルキル基及びそれらの置換誘導体である。好ましい置換基としては、アリール基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、炭素数1~8のアルキル基、ニトロ基、カルボキシ基、ヒロドキシ基及びハロゲン原子であり、アルキル基に対しては炭素数1~8のアルコキシ基、カルボキシ基、アルコシカルボニル基である。

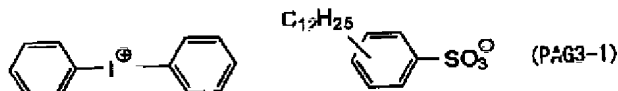
【0064】 Z^- は対アニオンを示し、例えば BF_4^- 、 AsF_6^- 、 PF_6^- 、 SbF_6^- 、 SiF_6^{2-} 、 ClO_4^- 、 $CF_3SO_3^-$ 等のパーフルオロアルカンスルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンスルホン酸アニオン、ナフタレン-1-スルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族スルホン酸アニオン、アントラキノンスルホン酸アニオン、スルホン酸基含有染料等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0065】また R^{203} 、 R^{204} 、 R^{205} のうちの2つ及び Ar^1 、 Ar^2 はそれぞれの単結合又は置換基を介して結合してもよい。

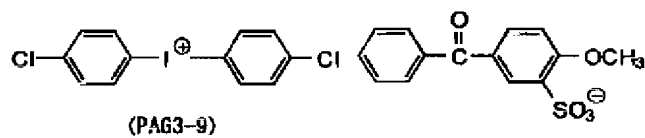
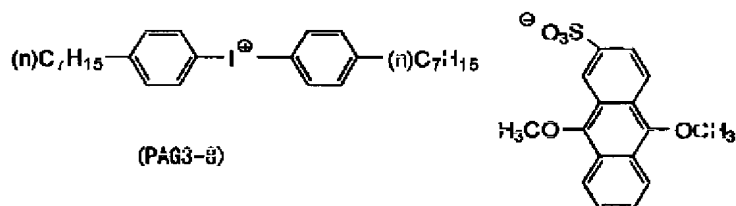
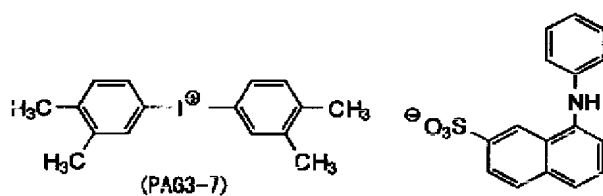
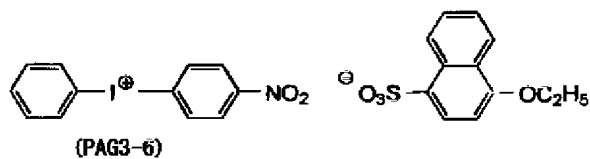
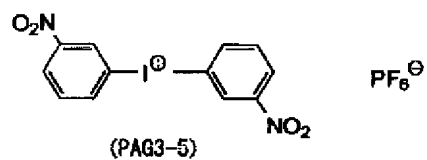
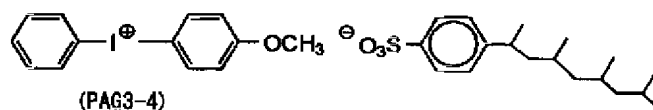
【0066】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0067】

【化18】

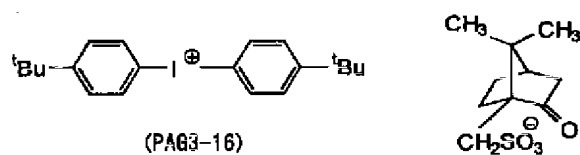
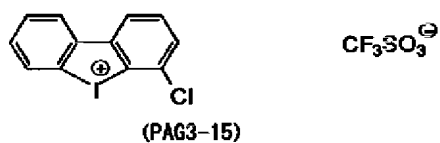
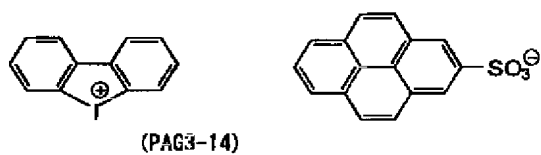
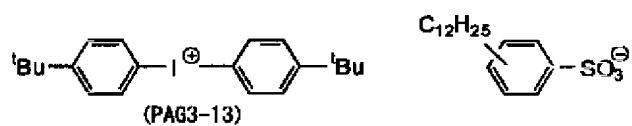
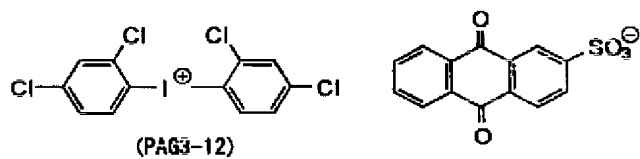
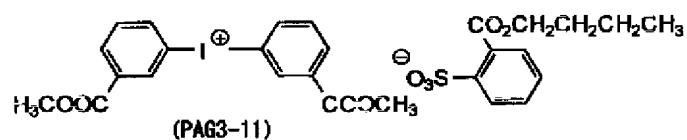
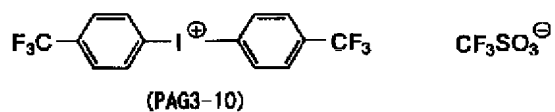


【化19】



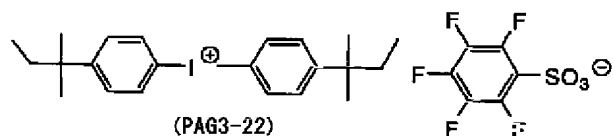
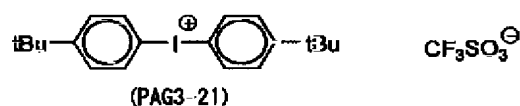
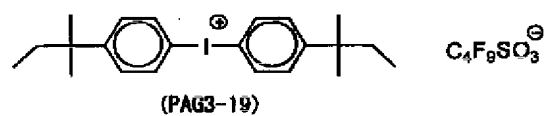
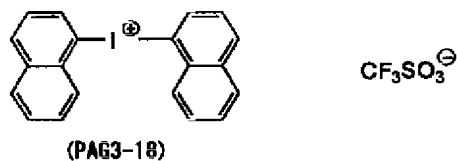
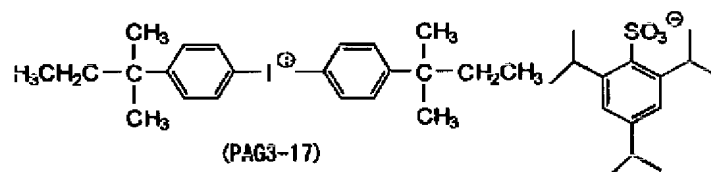
【0069】

【化20】



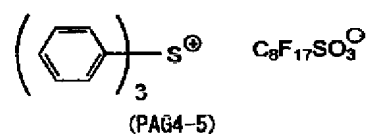
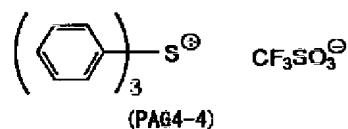
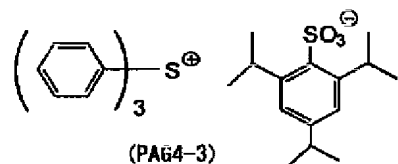
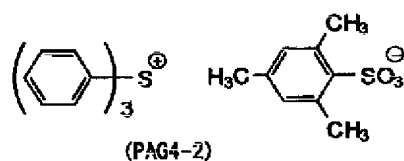
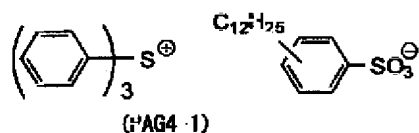
【0070】

【化21】



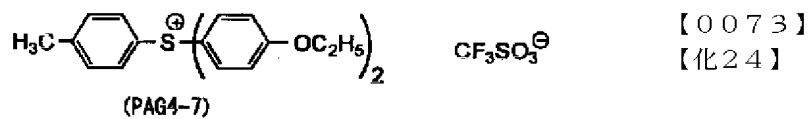
【0071】

【化22】



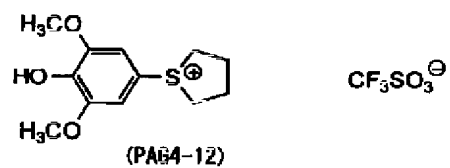
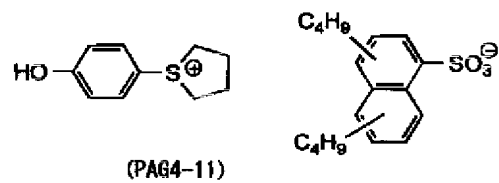
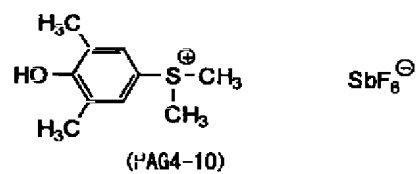
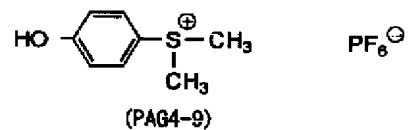
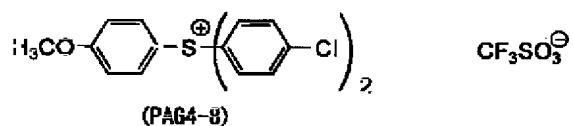
【0072】

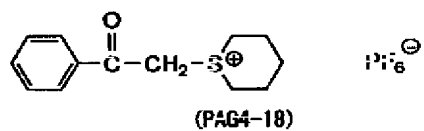
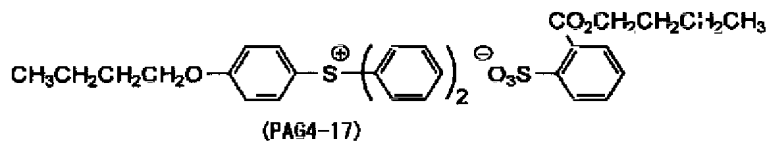
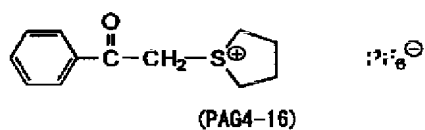
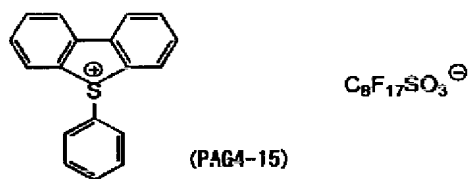
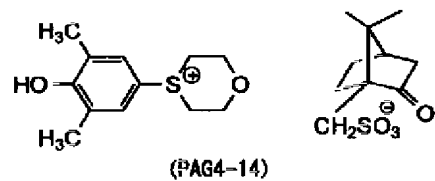
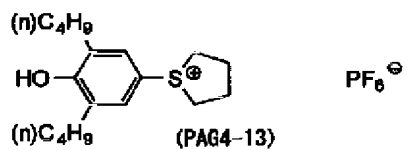
【化23】



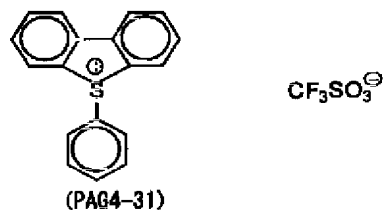
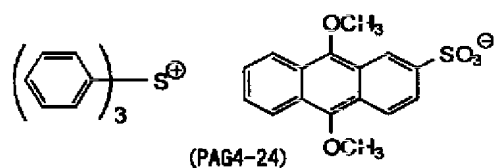
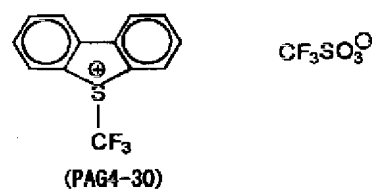
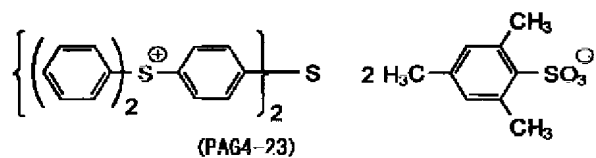
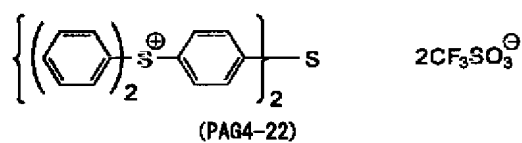
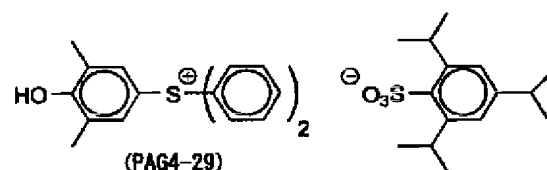
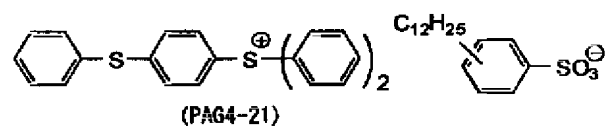
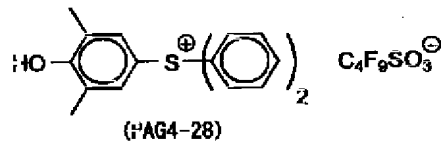
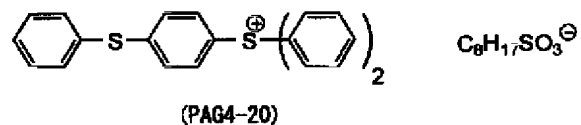
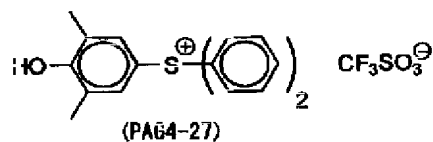
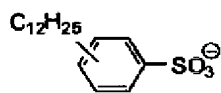
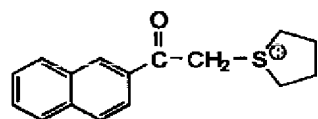
【0073】

【化24】



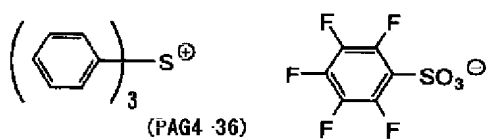
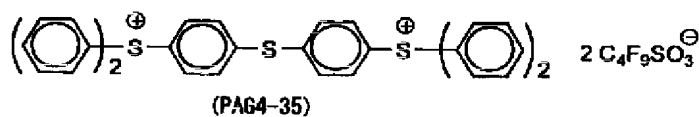
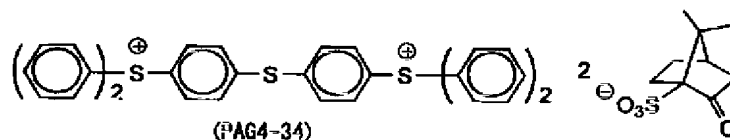
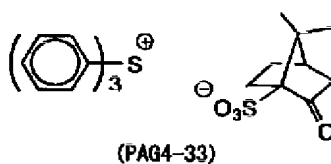
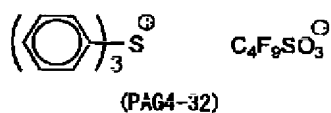


【0074】
 【化25】

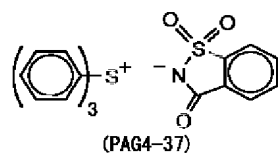


【0075】
【化26】

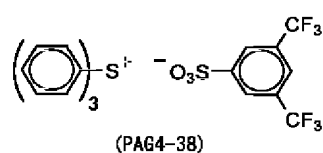
【0076】
【化27】



【0077】



【化28】

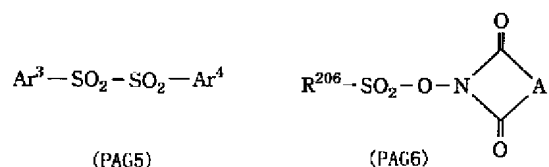


【0078】一般式(PAG3)、(PAG4)で示される上記オニウム塩は公知であり、例えば米国特許第2,807,648号及び同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。

【0079】(3)下記一般式(PAG5)で表されるジスルホン誘導体又は一般式(PAG6)で表されるイミノスルホネート誘導体。

【0080】

【化29】

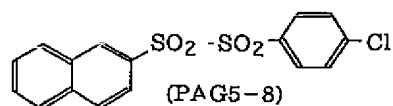
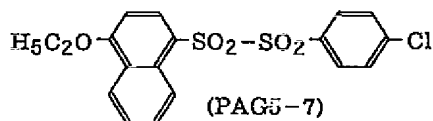
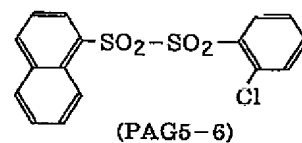
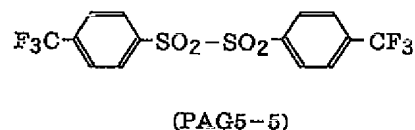
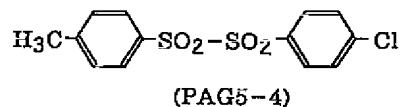
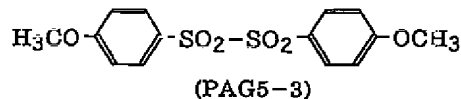
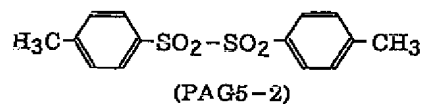
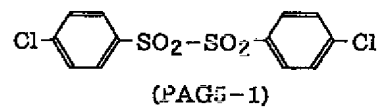


【0081】式中、Ar³、Ar⁴は各々独立に置換もしくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁶は置換もしくは未置換のアルキル基、アリール基を示す。Aは置換もしくは未置換のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基を示す。

【0082】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

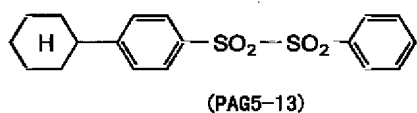
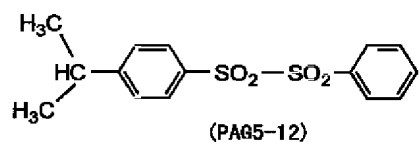
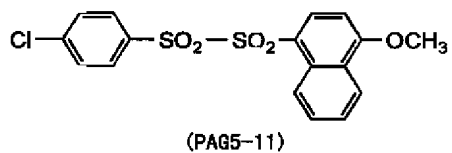
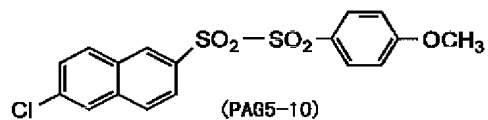
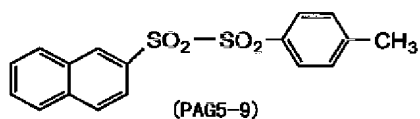
【0083】

【化30】



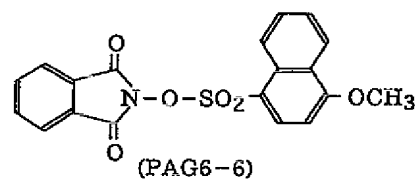
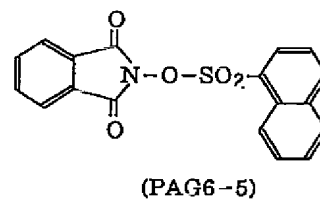
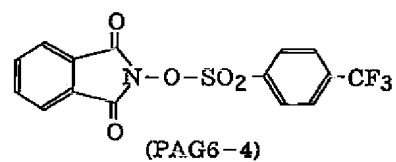
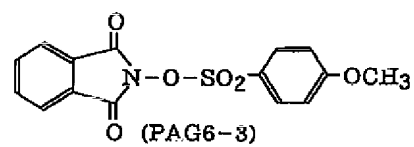
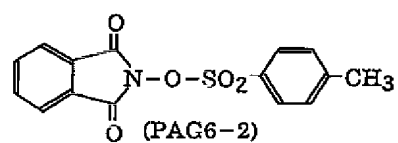
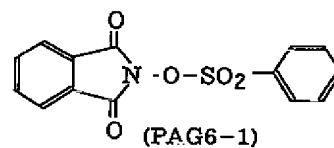
【0084】

【化31】



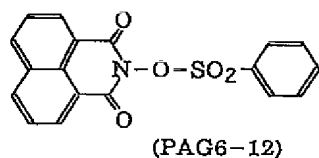
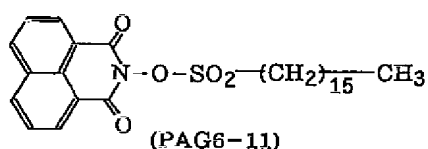
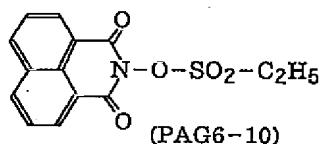
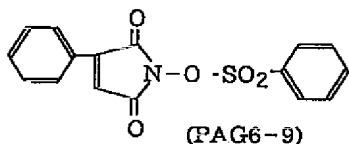
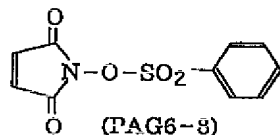
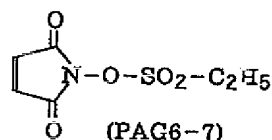
【0085】

【化32】



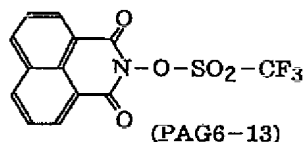
【0086】

【化33】



【0087】

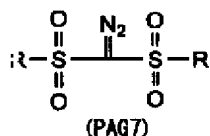
【化34】



【0088】(4) 下記一般式 (PAG7) で表されるジアゾジスルホン誘導体。

【0089】

【化35】

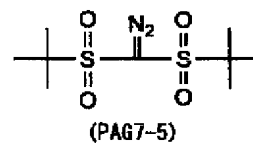
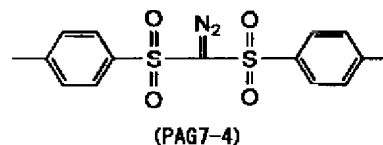
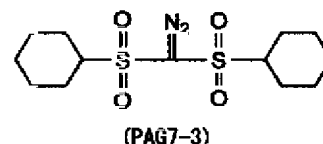
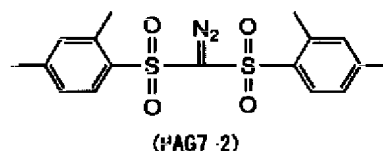
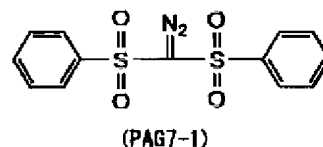


【0090】ここでRは、直鎖状、分岐状又は環状アルキル基、あるいは置換していてもよいアリール基を表す。

【0091】具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0092】

【化36】



【0093】〔2〕(B) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液中での溶解度を増大させる基を有する樹脂 ((B) 成分)

(B) 成分は、本発明の第1組成物に必須成分として用いられる。(B) 成分は、酸により分解し、アルカリ現像液中での溶解性を増大させる基(酸で分解しうる基ともいう)を有する樹脂としては、樹脂の主鎖又は側鎖、あるいは、主鎖及び側鎖の両方に、酸で分解し得る基を有する樹脂である。この内、酸で分解し得る基を側鎖に有する樹脂がより好ましい。

【0094】酸で分解し得る基として好ましい基は、 $-COOA^0$ 、 $-O-B^0$ 基であり、更にこれらを含む基としては、 $-R^0-COOA^0$ 、又は $-Ar-O-B^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-C(R^{01})$ (R^{02}) (R^{03})、 $-Si(R^{01})(R^{02})(R^{03})$ もしくは $-C(R^{04})(R^{05})-O-R^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-CO-O-A^0$ 基を示す (R^0 、 $R^{01} \sim R^{06}$ 及び Ar は後述のものと同義)。

【0095】酸分解性基としては好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級の

アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基等である。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。特に好ましくはアセタール基である。

【0096】次に、これら酸で分解し得る基が側鎖として結合する場合の母体樹脂としては、側鎖に $-OH$ もしくは $-COOH$ 、好ましくは $-R^0-COOH$ もしくは $-Ar-OH$ 基を有するアルカリ可溶性樹脂である。例えば、後述するアルカリ可溶性樹脂を挙げることができる。

【0097】これらアルカリ可溶性樹脂のアルカリ溶解速度は、0.261Nテトラメチルアンモニウムハイドロオキシド (TMAH) で測定 (23℃) して170 A/秒以上のものが好ましい。特に好ましくは330 A/秒以上のものである (ここでAはオングストローム)。また、矩形プロファイルを達成する点から遠紫外光やエキシマレーザー光に対する透過率が高いアルカリ可溶性樹脂が好ましい。好ましくは、1 μ m膜厚の248nmでの透過率が20~90%である。このような観点から、特に好ましいアルカリ可溶性樹脂は、 o -、 m -、 p -ポリ (ヒドロキシスチレン) 及びこれらの共重合体、水素化ポリ (ヒドロキシスチレン)、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリ (ヒドロキシスチレン)、ポリ (ヒドロキシスチレン) の一部、 O -アルキル化もしくは O -アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、 α -メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体及び水素化ノボラック樹脂である。本発明の酸分解性樹脂としては、ヒドロキシスチレン繰返し単位を含有する樹脂であることが好ましい。

【0098】本発明に用いられる酸で分解し得る基を有する樹脂は、欧州特許254853号、特開平2-25850号、同3-223860号、同4-251259号等に開示されているように、アルカリ可溶性樹脂に酸で分解し得る基の前駆体を反応させる、もしくは、酸で分解し得る基の結合したアルカリ可溶性樹脂モノマーを種々のモノマーと共重合して得ることができる。

【0099】酸分解性樹脂としてはヒドロキシスチレン繰返し単位及び酸分解性基を有する繰返し単位を含有する樹脂が好ましい。好ましくはヒドロキシスチレン及び酸分解性基で保護されたヒドロキシスチレン繰返し単位を有する樹脂、又はヒドロキシスチレン及び酸分解性基を有する (メタ) アクリル酸エステル繰返し単位を有する樹脂である。また、酸分解性基としてはアセタール基が好ましい。これにより照射から後加熱までの間の経時による性能変動が小さくなる。アセタール基としては1-アルコキシエチルアセタール基が好ましい。さらに好ましくはアセタール残基中に環状炭化水素基または芳香族基を有する1-アルコキシエチルアセタール基である。これを用いることによりドライエッチング耐

性が向上する。

【0100】本発明に使用される酸により分解し得る基を有する樹脂の具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0101】 p - t -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、 p -(t -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、4-(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)-3-メチルスチレン/4-ヒドロキシ-3-メチルスチレン共重合体、 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン (10%水素添加物) 共重合体、 m -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ m -ヒドロキシスチレン共重合体、 o -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ o -ヒドロキシスチレン共重合体、 p -(クミルオキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン共重合体、クミルメタクリレート/メチルメタクリレート共重合体、4- t -ブトキシカルボニルスチレン/マレイン酸ジメチル共重合体、ベンジルメタクリレート/テトラヒドロピラニルメタクリレート、

【0102】 p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/スチレン共重合体、 p - t -ブトキシスチレン/ p -ヒドロキシスチレン/フマロニトリル共重合体、 t -ブトキシスチレン/ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン/ N -(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド/ N -(4- t -ブトキシカルボニルオキシフェニル)マレイミド共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体、スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルメタクリレート共重合体

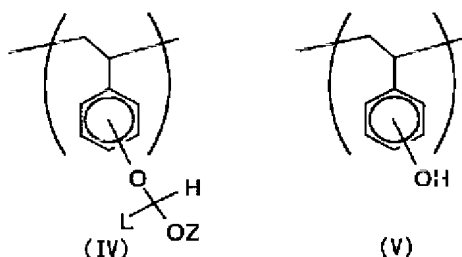
p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体、スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート共重合体

p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン/ p -ヒドロキシスチレン/ N -メチルマレイミド共重合体、 t -ブチルメタクリレート/1-アダマンチルメチルメタクリレート共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -アセトキシスチレン共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -(t -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン共重合体、 p -ヒドロキシスチレン/ t -ブチルアクリレート/ p -(t -ブトキシカルボニルメチルオキシ)スチレン共重合体、

【0103】本発明において、酸で分解し得る基を有する樹脂 (B成分) としては、下記的一般式 (IV) 及び一般式 (V) で示される繰返し構造単位を含む樹脂が好ましい。これにより、高解像を有し、且つ照射から加熱までの経時における性能変化がより少なくなる。

【0104】

【化37】



【0105】(上記一般式(IV)中、Lは、水素原子、置換されていてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。Zは、置換されてもよい、直鎖、分岐もしくは環状のアルキル基、又は置換されていてもよいアラルキル基を表す。またZとLが結合して5又は6員環を形成してもよい。)

【0106】一般式(IV)のL及びZにおけるアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、シクロペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデシル基などの炭素数1～20個の直鎖、分岐あるいは環状のものが挙げられる。

【0107】アルキル基の好ましい置換基としてはアルキル基、アルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えばシクロヘキシルエチル基、アルキルカルボニルオキシメチル基やアルキルカルボニルオキシエチル基、アリールカルボニルオキシエチル基、アラルキルカルボニルオキシエチル基、アルキルオキシメチル基、アリールオキシメチル基、アラルキルオキシメチル基、アルキルオキシエチル基、アリールオキシエチル基、アラルキルオキシエチル基、アルキルチオメチル基、アリールチオメチル基、アラルキルチオメチル基、アルキルチオエチル基、アリールチオエチル基、アラルキルチオエチル基等が挙げられる。この場合のアルキルは特に限定しないが、鎖状、環状、分岐状のいずれでもよく、例えばシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基やt-ブチルシクロヘキシルカルボニルオキシエチル基のような基を挙げることができる。また、アリールも限定しないが、例えばフェニルオキシエチル基等が挙げられ、更に置換されても良く、例えばシクロヘキシルフェニルオキシエチル基等を挙げることができる。アラルキルも特に限定しないが、例えばベンジルカルボニルオ

キシエチル基等を挙げることができる。

【0108】L、Zにおけるアラルキル基としては、置換又は未置換のベンジル基、置換又は未置換のフェネチル基などの炭素数7～15個のものが挙げられる。アラルキル基の好ましい置換基としてはアルコキシ基、水酸基、ハロゲン原子、ニトロ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アラルキルチオ基等が挙げられ、例えば、アルコキシベンジル基、ヒドロキシベンジル基、フェニルチオフェネチル基等が挙げられる。上記Zが、置換アルキル基や置換アラルキル基であることが、更にエッジラフネスの向上が認められる点で好ましい。ここで、アルキル基の置換基としては、環状アルキル基、アリールオキシ基、アルキルカルボキシ基、アリールカルボキシ基、アラルキルカルボキシ基が好ましく、アラルキル基の置換基としては、アルキル基、環状アルキル基、水酸基が好ましい。また、Zが、芳香族基、または単環もしくは多環の環状アルキル基を有する基であることがドライエッチング耐性向上の観点から好ましい。

【0109】LとZが互いに結合して形成する5又は6員環としては、テトラヒドロピラン環、テトラヒドロフラン環等が挙げられる。

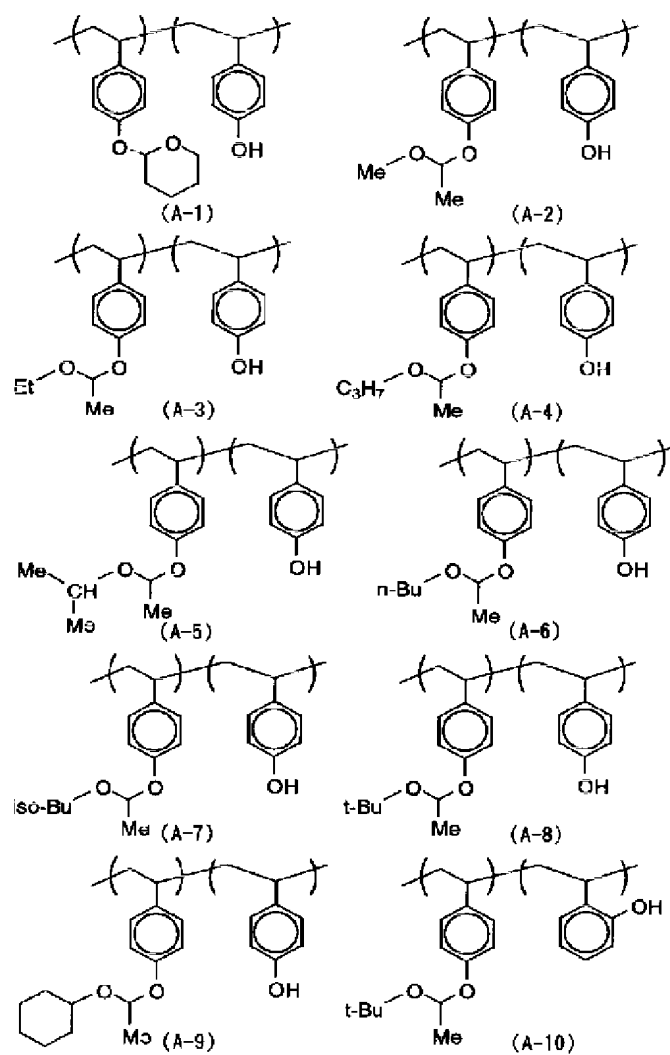
【0110】上記樹脂中の一般式(IV)で示される繰返し構造単位と一般式(V)で示される繰返し構造単位との比率は、好ましくは1/99～60/40であり、より好ましくは5/95～50/50であり、更に好ましくは10/90～40/60である。

【0111】上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰返し構造単位を含む樹脂には、他のモノマーから誘導される構造単位が含まれてもよい。他のモノマーとしては、水素化ヒドロキシスチレン；ハロゲン、アルコキシもしくはアルキル置換ヒドロキシスチレン；スチレン；ハロゲン、アルコキシ、アシロキシもしくはアルキル置換スチレン；無水マレイン酸；アクリル酸誘導体；メタクリル酸誘導体；N-置換マレイミド等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。一般式(IV)及び一般式(V)の構造単位と他のモノマーの構造単位との比率は、モル比で、〔(IV)+(V)〕/〔他のモノマー成分〕=100/0～50/50、好ましくは100/0～60/40、更に好ましくは100/0～70/30である。

【0112】上述の一般式(IV)及び一般式(V)で示される繰返し構造単位を含む樹脂、及びその他に本発明において用いることができる樹脂の具体例としては、下記のものが挙げられる。

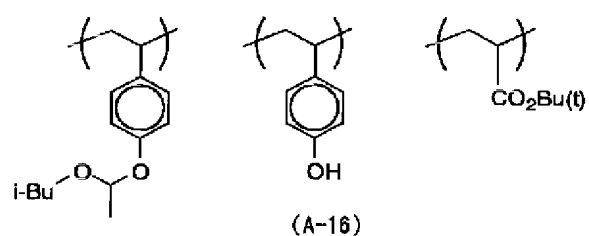
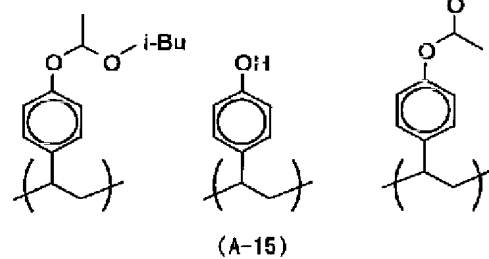
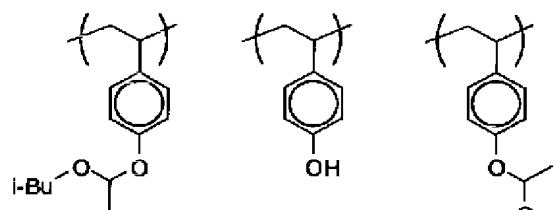
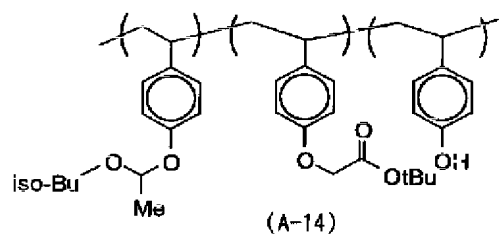
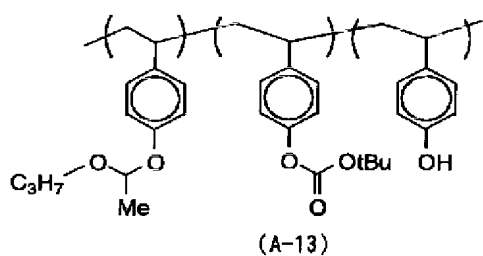
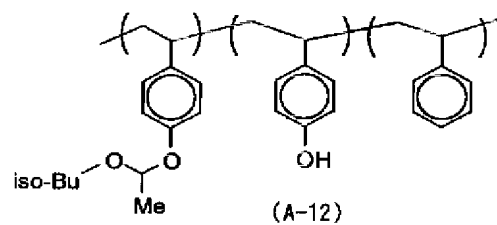
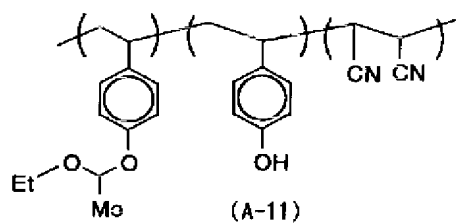
【0113】

【化38】



【0114】

【化39】

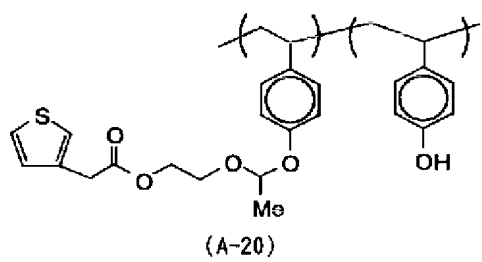
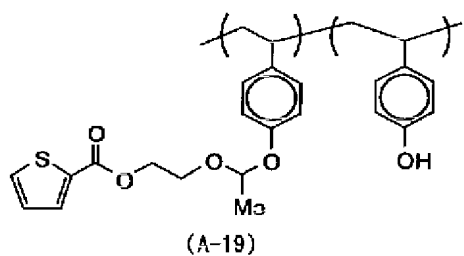
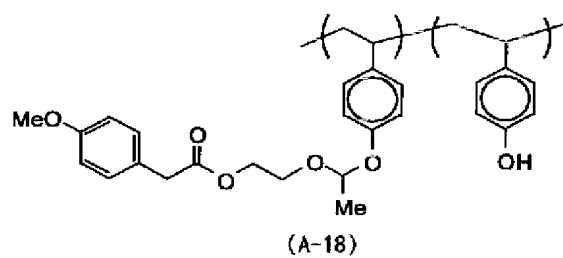
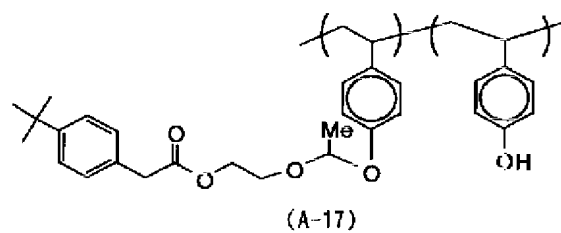


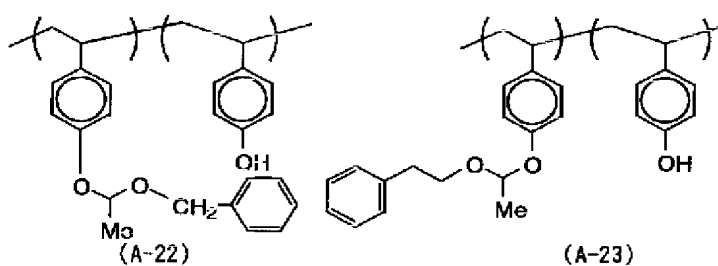
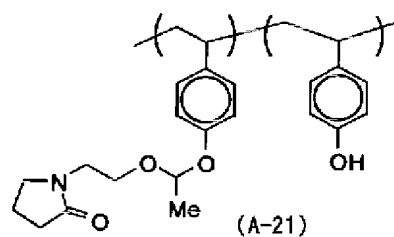
【0115】
【化40】

【0116】
【化41】

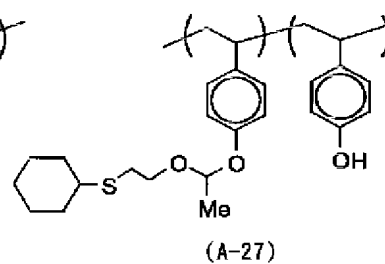
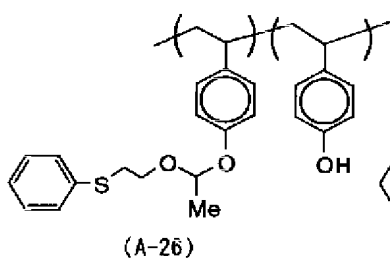
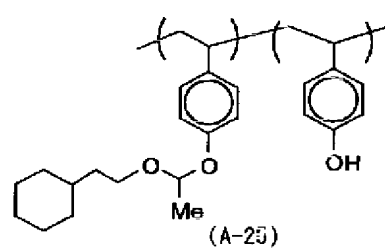
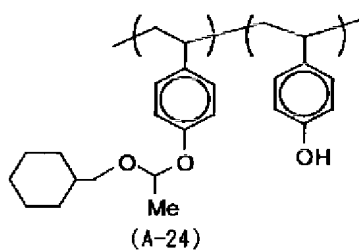
【0117】

【化42】



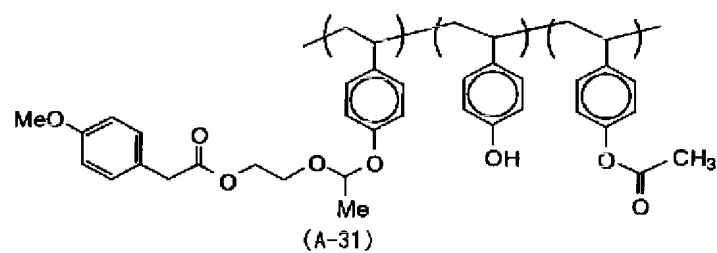
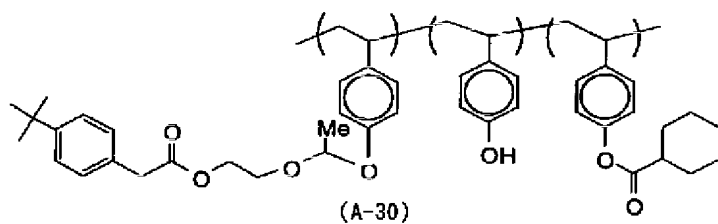
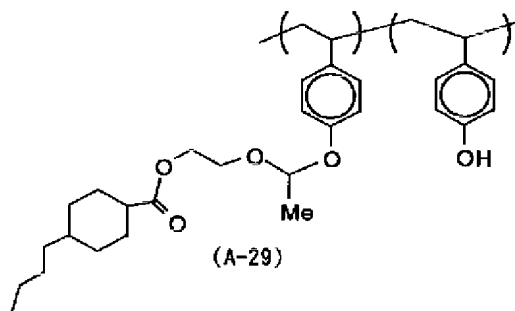
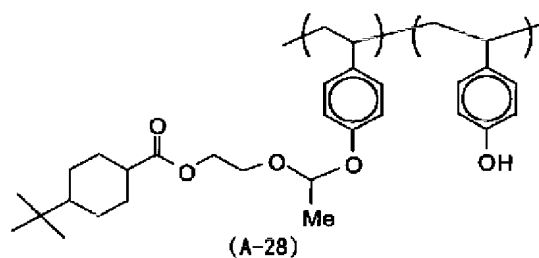


(A-23)



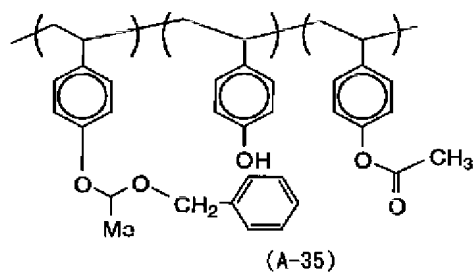
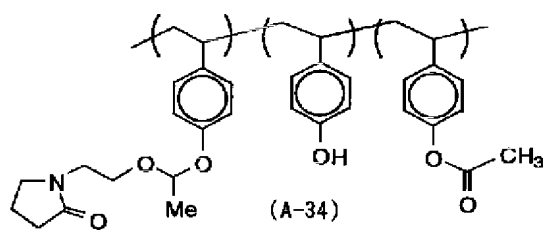
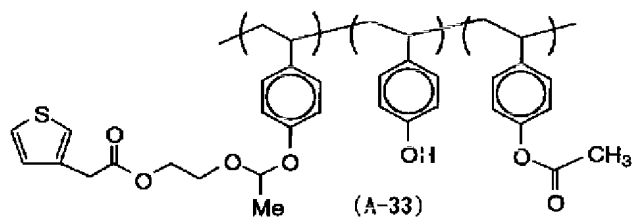
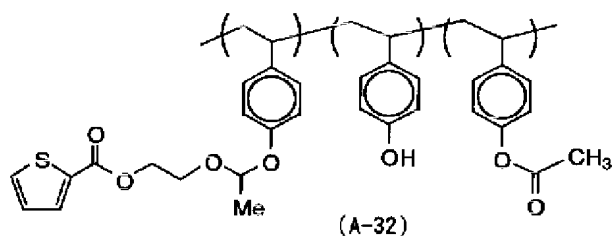
【0118】

【化43】



【0119】

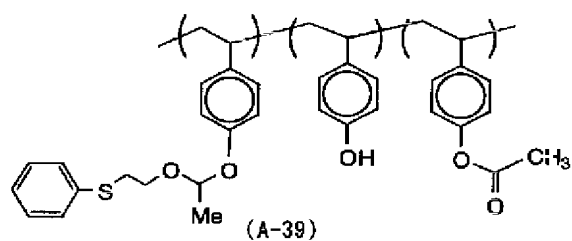
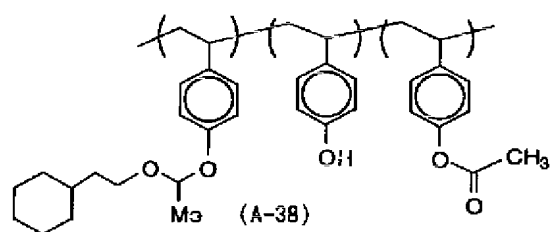
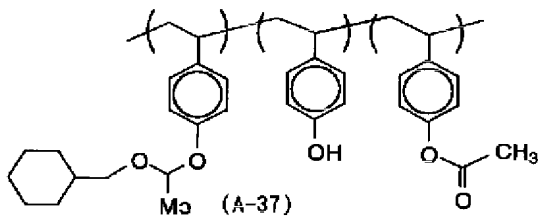
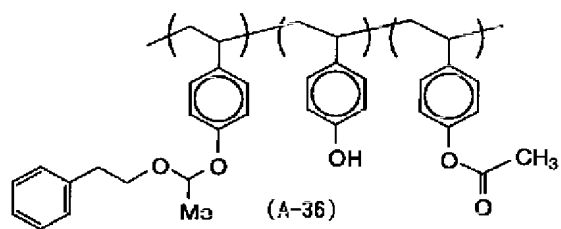
【化44】

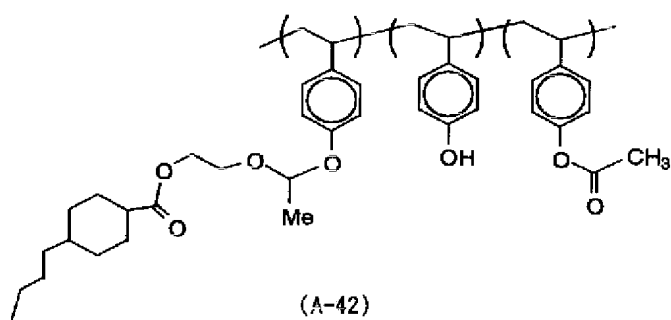
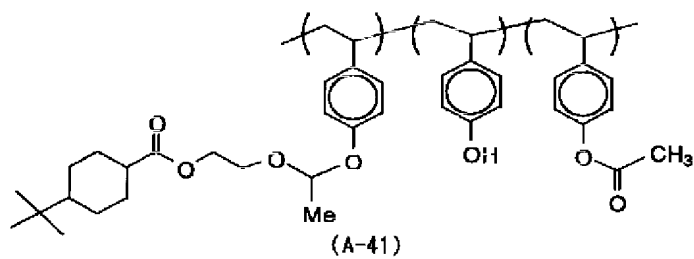
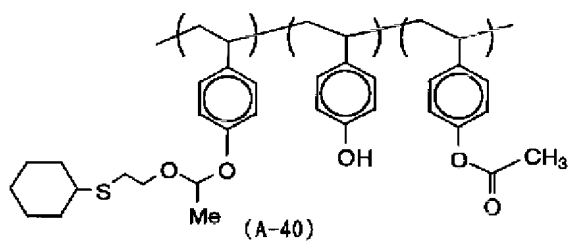


【0120】
【化45】

【0121】

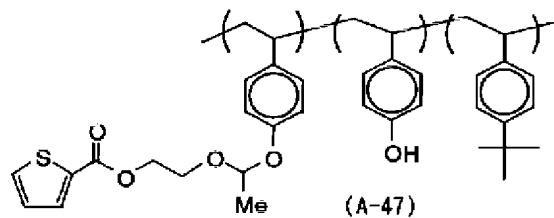
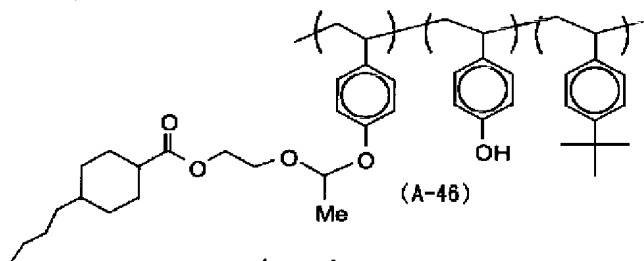
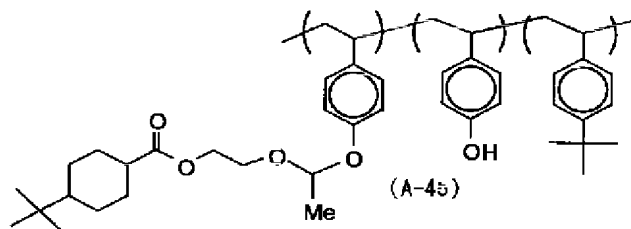
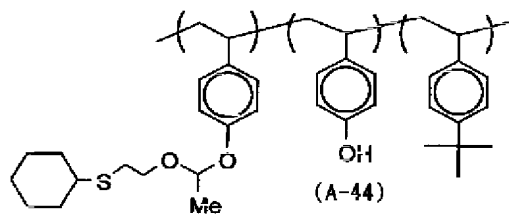
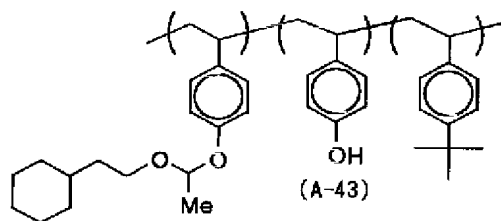
【化46】





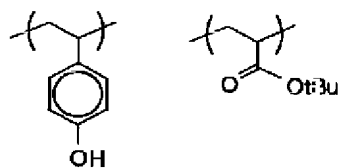
【0122】

【化47】

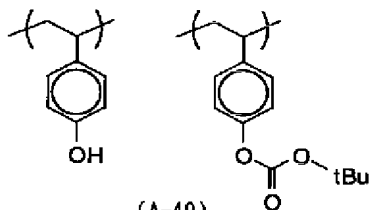


【0123】

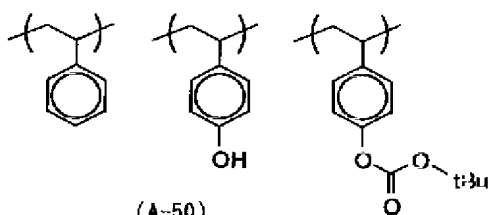
【化48】



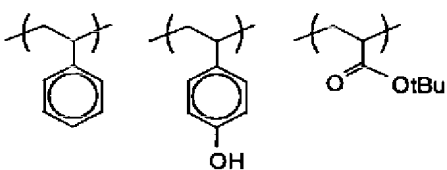
(A-48)



(A-49)



(A-50)



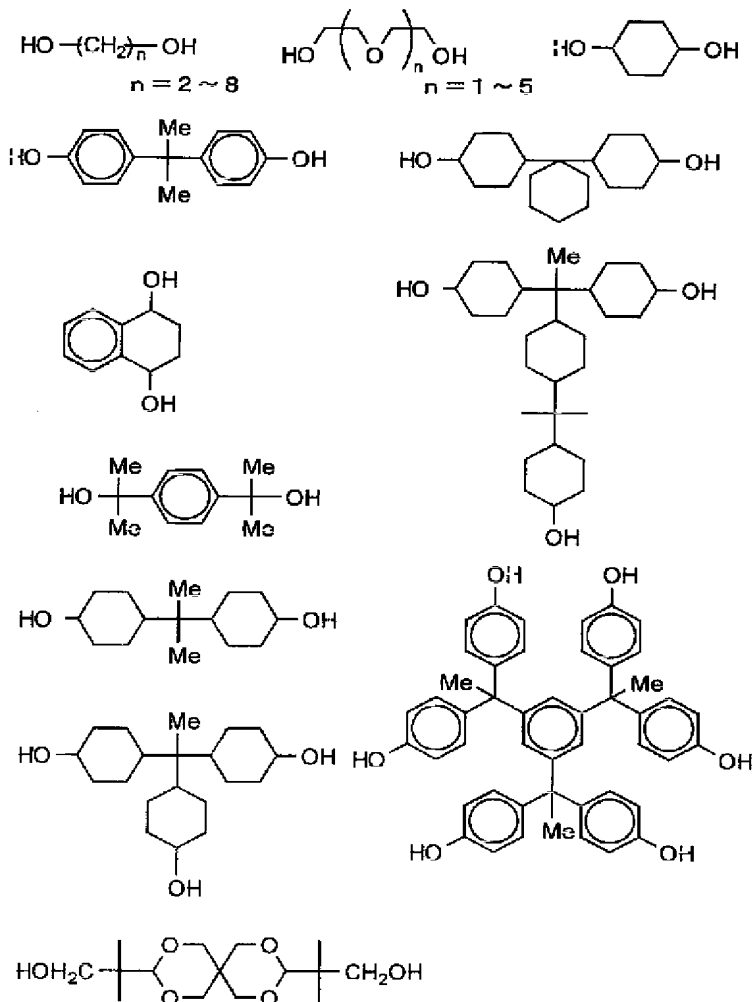
(A-51)

【0124】上記具体例において、Meはメチル基、Etはエチル基、nBuはn-ブチル基、iso-Buはイソブチル基、tBuはtert-ブチル基を表す。

【0125】酸分解性基としてアセタール基を用いる場合、アルカリ溶解速度調整及び耐熱性向上のために合成段階においてポリヒドロキシ化合物を添加してポリマー主鎖を多官能アセタール基で連結する架橋部位を導入してもよい。ポリヒドロキシ化合物の添加量は樹脂の水酸基の量に対して、0.01～5mol%、更に好ましくは0.05～4mol%である。ポリヒドロキシ化合物としては、フェノール性水酸基あるいはアルコール性水酸基を2～6個持つものがあげられ、好ましくは水酸基の数が2～4個であり、更に好ましくは水酸基の数が2又は3個である。以下にポリヒドロキシ化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0126】

【化49】



【0127】(B)酸で分解し得る基を有する樹脂の重量平均分子量(Mw)は、2,000~300,000の範囲であることが好ましい。2,000未満では未照射部の現像により膜減りが大きく、300,000を越えると樹脂自体のアルカリに対する溶解速度が遅くなり感度が低下してしまう。ここで、重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。

【０１２８】また、本発明のボジ型感放射線性組成物の（Ｂ）成分、即ち酸で分解し得る基を有する樹脂は、２種類以上混合して使用してもよい。（Ｂ）成分の使用量は、本発明の第１組成物の固形分を基準として、４０～９９重量％、好ましくは６０～９８重量％である。

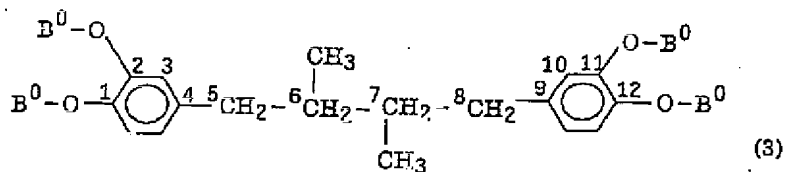
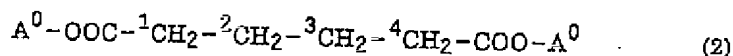
【0129】〔3〕(C) 酸の作用により分解し、アルカリ現像液への溶解性が増大する分子量3000以下の化合物（(C) 成分）

(C)成分は、第2組成物に必須成分として含有される成分であり、第1組成物には必要に応じて配合される成分である。(C)成分は、酸により分解し得る基を有し、アルカリ現像液中での溶解度が酸の作用により増大する、分子量3000以下、好ましくは200~2,000の範囲にある。

00、更に好ましくは300~1,500の低分子量化合物である。この(C)成分は、非照射部のアルカリ現像液に対する溶解阻止剤として機能している。なお、以下の記載において、「酸分解性溶解阻止化合物」は(C)成分と同義である。

【０１３０】好ましい（Ｃ）成分、即ち好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも２個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも８個經由する化合物である。より好ましい酸分解性溶解阻止化合物は、（イ）その構造中に酸で分解し得る基を少なくとも２個有し、且つ該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも１０個、好ましくは少なくとも１１個、更に好ましくは少なくとも１２個經由する化合物、及び（ロ）酸分解性基を少なくとも３個有し、該酸分解性基間の距離が、最も離れた位置において、酸分解性基を除く結合原子を少なくとも９個、好ましくは少なくとも１０個、更に好ましくは少なくとも１１個經由する化合物である。また、上記結合原子の上限は、好ましくは５０個、より好ましくは３０個である。

【0131】酸分解性溶解阻止化合物が、酸分解性基を3個以上、好ましくは4個以上有する場合、また酸分解性基を2個有する場合においても、該酸分解性基が互いにある一定の距離以上離れていれば、アルカリ可溶性樹脂に対する溶解阻止性が著しく向上する。なお、酸分解性基間の距離は、酸分解性基を除く、経由結合原子数で



酸分解性基: $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$

【0133】また、酸分解性溶解阻止化合物は、1つのベンゼン環上に複数個の酸分解性基を有していてもよいが、好ましくは、1つのベンゼン環上に1個の酸分解性基を有する骨格から構成される化合物である。

【0134】酸により分解し得る基、即ち $-\text{COO}-\text{A}^0$ 、 $-\text{O}-\text{B}^0$ 基を含む基としては、 $-\text{R}^0-\text{COO}-\text{A}^0$ 、又は $-\text{Ar}-\text{O}-\text{B}^0$ で示される基が挙げられる。ここで A^0 は、 $-\text{C}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ 、 $-\text{Si}(\text{R}^{01})(\text{R}^{02})(\text{R}^{03})$ もしくは $-\text{C}(\text{R}^{04})(\text{R}^{05})-\text{O}-\text{R}^{06}$ 基を示す。 B^0 は、 A^0 又は $-\text{CO}-\text{O}-\text{A}^0$ 基を示す。 R^{01} 、 R^{02} 、 R^{03} 、 R^{04} 及び R^{05} は、同一又は異なって、水素原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基もしくはアリール基を示し、 R^{06} はアルキル基もしくはアリール基を示す。但し、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ の内少なくとも2つは水素原子以外の基であり、又、 $\text{R}^{01} \sim \text{R}^{03}$ 及び $\text{R}^{04} \sim \text{R}^{06}$ の内の2つの基が結合して環を形成してもよい。 R^0 は置換基を有していてもよい2価以上の脂肪族もしくは芳香族炭化水素基を示し、 $-\text{Ar}-$ は単環もしくは多環の置換基を有していてもよい2価以上の芳香族基を示す。

【0135】ここで、アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基の様な炭素数1~4個のものが好ましく、シクロアルキル基としてはシクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基の様な炭素数3~10個のものが好ましく、アルケニル基としてはビニル基、プロペニル基、アリル基、ブテニル基の様な炭素数2~4個のものが好ましく、アリール基としてはフェニル基、キシリル基、トリイル基、クメニル基、ナフチル基、アントラセニル基の様な炭素数6~1

示される。例えば、下記の化合物(1)、(2)の場合、酸分解性基間の距離は、各々結合原子4個であり、化合物(3)では結合原子12個である。

【0132】

【化50】

4個のものが好ましい。また、置換基としては水酸基、ハロゲン原子(フッ素、塩素、臭素、ヨウ素)、ニトロ基、シアノ基、上記のアルキル基、メトキシ基、エトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、プロポキシ基、ヒドロキシプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等のアルコキシ基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、ベンジル基、フェネチル基、クミル基等のアラルキル基、アラルキルオキシ基、ホルミル基、アセチル基、ブチリル基、ベンゾイル基、シアナミル基、バレリル基等のアシル基、ブチリルオキシ基等のアシロキシ基、上記のアルケニル基、ビニルオキシ基、プロペニルオキシ基、アリルオキシ基、ブテニルオキシ基等のアルケニルオキシ基、上記のアリール基、フェノキシ基等のアリールオキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアリールオキシカルボニル基を挙げることができる。

【0136】酸分解性基として好ましくは、シリルエーテル基、クミルエステル基、アセタール基、テトラヒドロピラニルエーテル基、エノールエーテル基、エノールエステル基、第3級のアルキルエーテル基、第3級のアルキルエステル基、第3級のアルキルカーボネート基等を挙げることができる。更に好ましくは、第3級アルキルエステル基、第3級アルキルカーボネート基、クミルエステル基、テトラヒドロピラニルエーテル基である。

【0137】(C)成分は、好ましくは、特開平1-289946号、特開平1-289947号、特開平2-2560号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-191351号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200253号、特開平

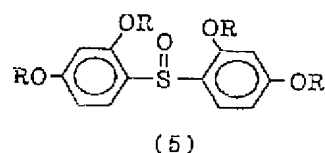
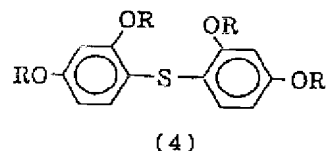
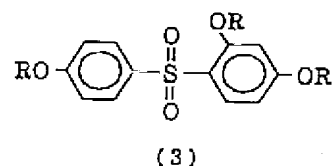
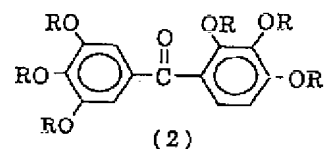
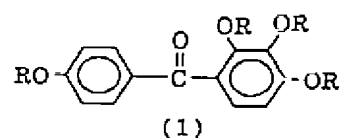
3-200254号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平3-279959号、特開平4-1650号、特開平4-1651号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平3-33229号、特願平3-230790号、特願平3-320438号、特願平4-25157号、特願平4-52732号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号等の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物のフェノール性OH基の一部もしくは全部を上にした基、 $-R^0-COO-A^0$ もしくは B^0 基で結合し、保護した化合物を包含する。

【0138】更に好ましくは、特開平1-289946号、特開平3-128959号、特開平3-158855号、特開平3-179353号、特開平3-200251号、特開平3-200252号、特開平3-200255号、特開平3-259149号、特開平3-279958号、特開平4-1650号、特開平4-11260号、特開平4-12356号、特開平4-12357号、特願平4-25157号、特願平4-103215号、特願平4-104542号、特願平4-107885号、特願平4-107889号、同4-152195号の明細書に記載されたポリヒドロキシ化合物を用いたものが挙げられる。

【0139】本発明において、(C)成分の好ましい化合物骨格の具体例を以下に示す。

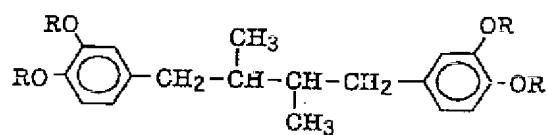
【0140】

【化51】

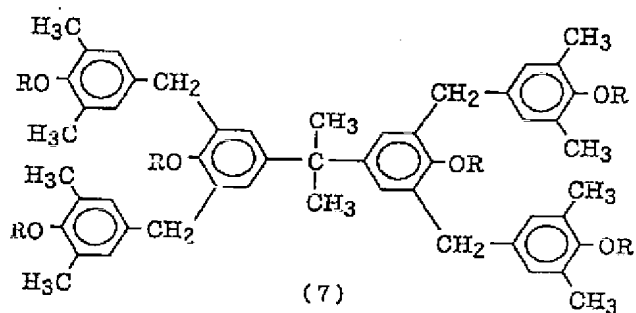


【0141】

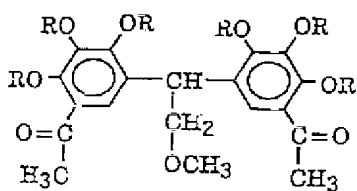
【化52】



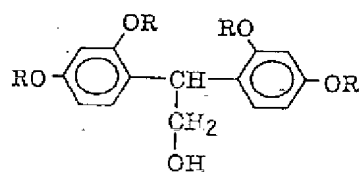
(6)



(7)



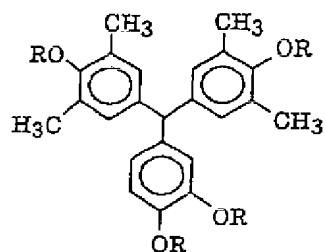
(8)



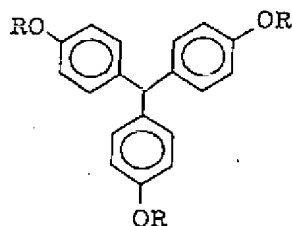
(9)

【0142】

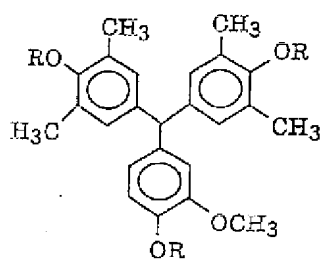
【化53】



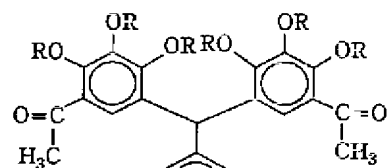
(10)



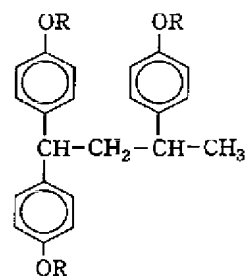
(11)



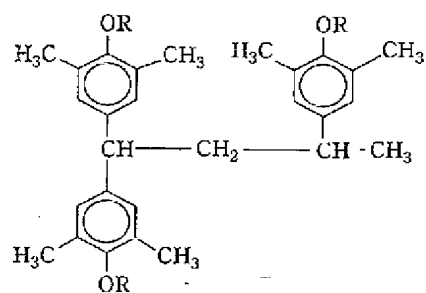
(12)



(13)



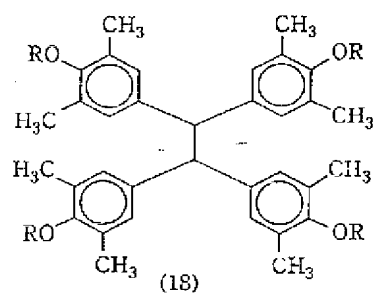
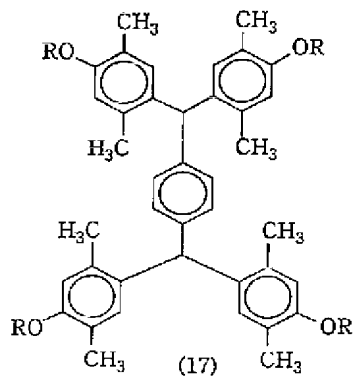
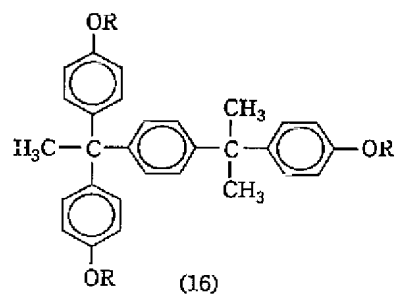
(14)



(15)

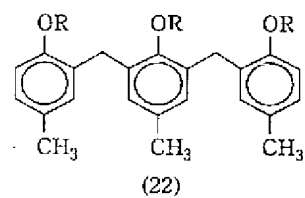
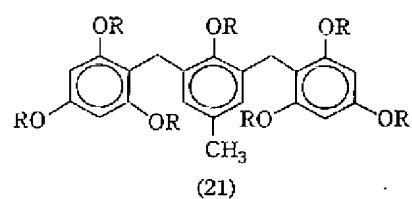
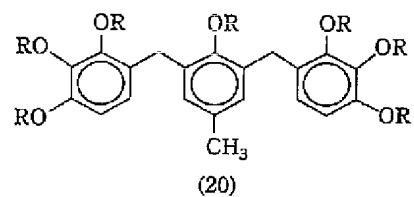
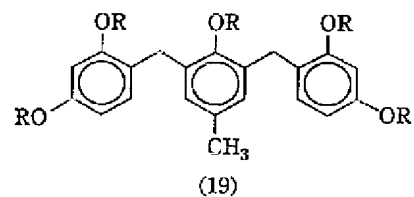
【0143】
【化54】

【0144】
【化55】



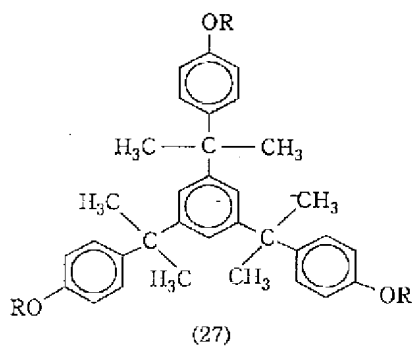
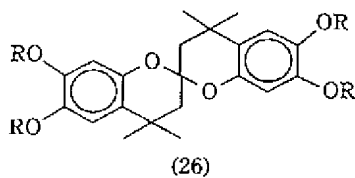
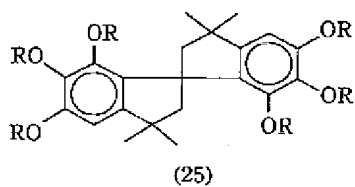
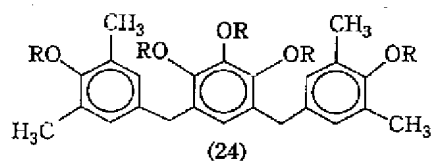
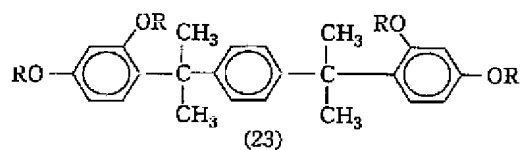
【0145】

【化56】



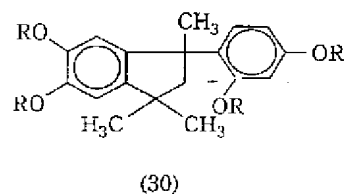
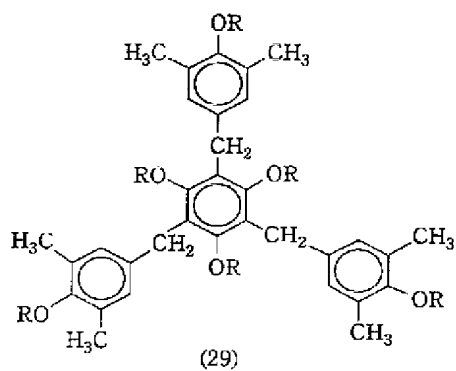
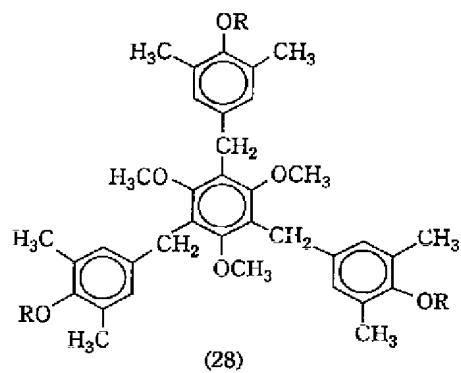
【0146】

【化57】



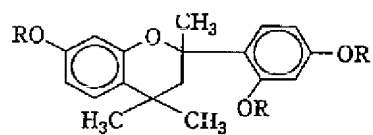
【0147】

【化58】

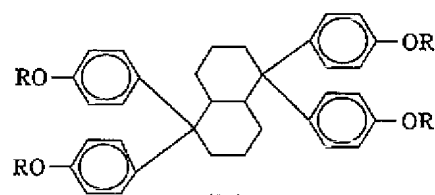


【0148】

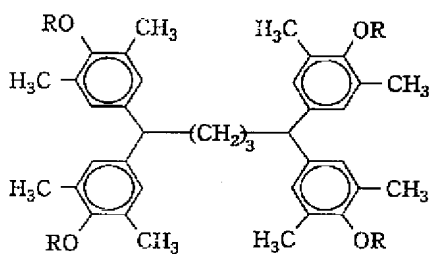
【化59】



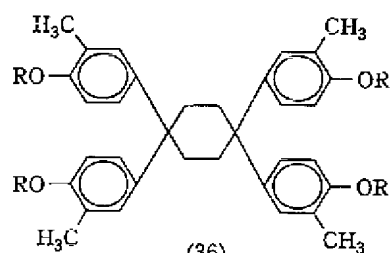
(31)



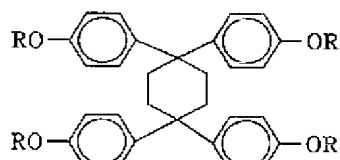
(35)



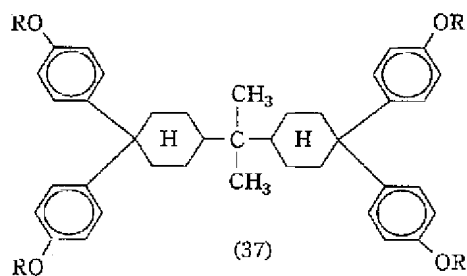
(32)



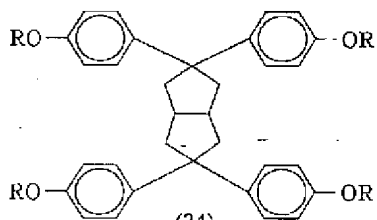
(36)



(33)



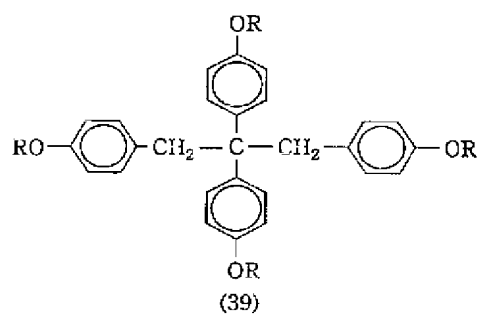
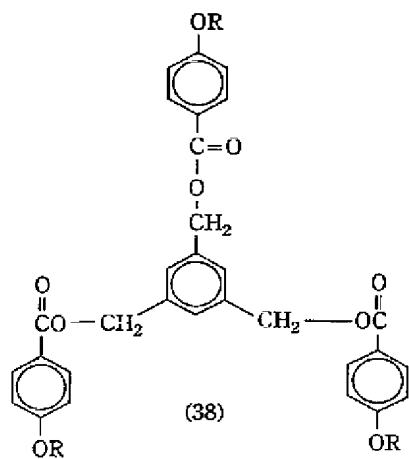
(37)



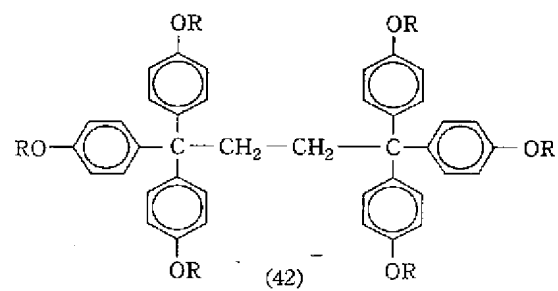
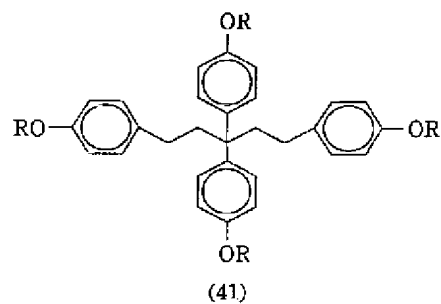
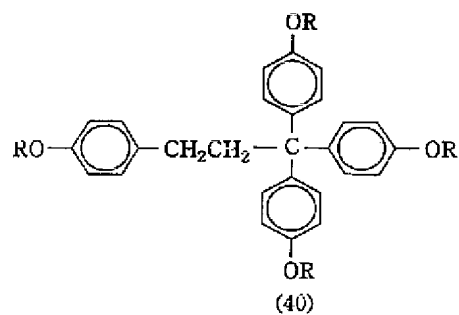
(34)

【0149】
【化60】

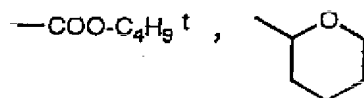
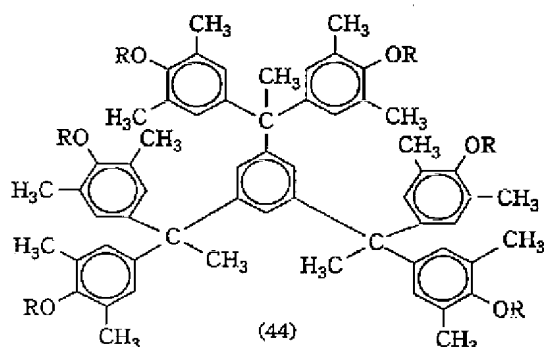
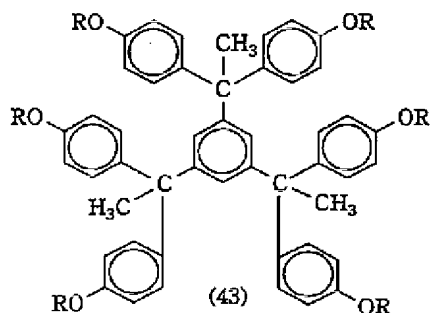
【0150】
【化61】



【0151】
【化62】



【0152】
【化63】



【0155】を表す。但し、少なくとも2個、もしくは構造により3個は水素原子以外の基であり、各置換基Rは同一の基でなくてもよい。

【0156】第1組成物の場合、(C)成分の含量は、第1組成物の固形分を基準として、好ましくは3~45重量%、より好ましくは5~30重量%、更に好ましくは10~20重量%である。第2組成物の場合の(C)成分の含量は、上記第1組成物と同様である。

【0157】〔4〕(D)アルカリ可溶性樹脂((D)成分)

(D)アルカリ可溶性樹脂は、本発明の第2組成物に必須の成分である。本発明の第1組成物には添加してもよい成分である。(D)アルカリ可溶性樹脂は、水に不溶でアルカリ現像液に可溶な樹脂であり、第2組成物のアルカリ溶解性を調節するために用いられる。この樹脂は、酸で分解し得る基を実質上有さない。(D)成分としては、例えばノボラック樹脂、水素化ノボラック樹脂、アセトン-ピロガロール樹脂、o-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン、水素化ポリヒドロキシスチレン、ハロゲンもしくはアルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレン-N-置換マレイミド共重合体、o-

【0153】化合物(1)~(44)中のRは、水素原子、

【0154】

【化64】

p-及びm/p-ヒドロキシスチレン共重合体、ポリヒドロキシスチレンの水酸基に対する一部O-アルキル化物(例えば、5~30モル%のO-メチル化物、O-(1-メトキシ)エチル化物、O-(1-エトキシ)エチル化物、O-2-テトラヒドロピラニル化物、O-(ト-ブトキシカルボニル)メチル化物等)もしくはO-アシル化物(例えば、5~30モル%のO-アセチル化物、O-(ト-ブトキシ)カルボニル化物等)、スチレン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、カルボキシル基含有メタクリル系樹脂及びその誘導体、ポリビニルアルコール誘導体を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0158】特に好ましい(D)アルカリ可溶性樹脂は、ノボラック樹脂及びo-ポリヒドロキシスチレン、m-ポリヒドロキシスチレン、p-ポリヒドロキシスチレン及びこれらの共重合体、アルキル置換ポリヒドロキシスチレン、ポリヒドロキシスチレンの一部O-アルキル化、もしくはO-アシル化物、スチレン-ヒドロキシスチレン共重合体、α-メチルスチレン-ヒドロキシスチレン共重合体である。該ノボラック樹脂は所定のモノマーを主成分として、酸性触媒の存在下、アルデヒド類

と付加縮合させることにより得られる。

【0159】ノボラック樹脂の重量平均分子量は、1,000～30,000の範囲であることが好ましい。1,000未満では未照射部の現像後の膜減りが大きく、30,000を越えると現像速度が小さくなってしまふ。特に好適なのは2,000～20,000の範囲である。また、ノボラック樹脂以外の前記ポリヒドロキシシスチレン、及びその誘導体、共重合体の重量平均分子量は、2000以上、好ましくは5000～20000、より好ましくは8000～100000である。また、レジスト膜の耐熱性を向上させるという観点からは、10000以上が好ましい。ここで、重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーのポリスチレン換算値をもって定義される。本発明に於けるこれらのアルカリ可溶性樹脂は2種類以上混合して使用してもよい。

【0160】アルカリ可溶性樹脂の使用量は、第2組成物の固形分を基準として、好ましくは40～97重量%、より好ましくは60～90重量%である。

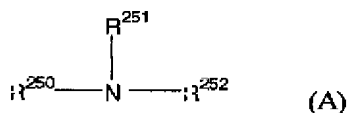
【0161】〔5〕その他の成分

本発明のポジ型感放射線性組成物には、必要に応じてその他の成分を配合することができるが、その中でも特に配合するのが好ましい成分について説明する。

【0162】(E)有機塩基性化合物((E)成分)
本発明のポジ型感放射線性組成物に配合することのできる好ましい(E)有機塩基性化合物は、フェノールよりも塩基性の強い化合物である。なかでも下記(A)～(E)で示される構造を含む有機塩基性化合物が好ましい。有機塩基性化合物を用いることにより、照射から後加熱までの経時によっても性能変化が小さい。

【0163】

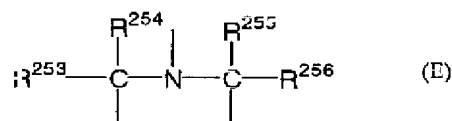
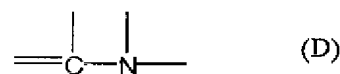
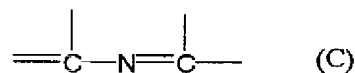
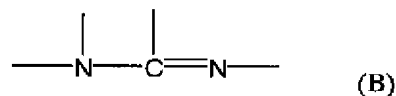
【化65】



【0164】ここで、 R^{250} 、 R^{251} 及び R^{252} は、同一または異なって、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアミノアルキル基、炭素数1～20のヒドロキシアルキル基、又は炭素数6～20の置換もしくは非置換のアリール基である。また、ここで R^{251} と R^{252} は互いに結合して環を形成してもよい。

【0165】

【化66】



【0166】(式中、 R^{253} 、 R^{254} 、 R^{255} および R^{256} は、同一または異なり、炭素数1～6のアルキル基を示す)。好ましい具体例としては、置換もしくは未置換のグアニジン、置換もしくは未置換のアミノピリジン、置換もしくは未置換のアミノアルキルピリジン、置換もしくは未置換のアミノピロリジン、置換もしくは未置換のインダーゾル、置換もしくは未置換のピラゾール、置換もしくは未置換のピラジン、置換もしくは未置換のピリミジン、置換もしくは未置換のプリン、置換もしくは未置換のイミダゾリン、置換もしくは未置換のピラゾリン、置換もしくは未置換のビペラジン、置換もしくは未置換のアミノモルフォリン、置換もしくは未置換のアミノアルキルモルフォリン等が挙げられ、モノ、ジ、トリアルキルアミン、置換もしくは未置換のアニリン、置換もしくは未置換のビペリジン、モノあるいはジエタノールアミン、オニウムヒドロキシド化合物、オニウムカルボキシレート化合物、ジアザビシクロ化合物等が挙げられる。これらの中で好ましい化合物としては、オニウムヒドロキシド構造、オニウムカルボキシレート構造、ジアザビシクロ構造、イミダゾール構造、トリアルキルアミン構造、アニリン構造を含有する化合物を挙げることができる。好ましい置換基は、アミノ基、アミノアルキル基、アルキルアミノ基、アミノアリール基、アリールアミノ基、アルキル基、アルコキシ基、アシル基、アシロキシ基、アリール基、アリールオキシ基、ニトロ基、水酸基、シアノ基である。

【0167】好ましい化合物として、グアニジン、1,1-ジメチルグアニジン、1,1,3,3-テトラメチルグアニジン、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-ジメチルアミノピリジン、4-ジメチルアミノピリジン、2-ジエチルアミノピリジン、2-(アミノメチル)ピリジン、2-アミノ-3-メチルピリジン、2-アミノ-4-メチルピリジン、2-アミノ-5-メチルピリジン、2-アミノ-6-

ーメチルピリジン、3-アミノエチルピリジン、4-アミノエチルピリジン、3-アミノピロリジン、ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペラジン、N-(2-アミノエチル)ピペリジン、4-アミノ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ピペリジノピペリジン、2-イミノピペリジン、1-(2-アミノエチル)ピロリジン、ピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、ピラジン、2-(アミノメチル)-5-メチルピラジン、ピリミジン、2, 4-ジアミノピリミジン、4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-ピラゾリン、3-ピラゾリン、N-アミノモルフォリン、N-(2-アミノエチル)モルフォリン、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン等が挙げられるがこれに限定されるものではない。

【0168】これらの中でも特に好ましい化合物としては、1, 5-ジアザビシクロ〔4, 3, 0〕ノナ-5-エン、1, 8-ジアザビシクロ〔5, 4, 0〕ウンデカ-7-エン、2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール、トリ(n-ブチル)アミン、トリ(n-オクチル)アミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、2, 6-ジイソプロピルアニリン、N-シクロヘキシル-N'-モルホリノエチルチオ尿素、N-ヒドロキシエチルモルホリン、テトラブチルアンモニウムヒドロキシド、ジシクロヘキシルメチルアミン、トリス(メトキシエトキシエチル)アミンである。これらの有機塩基性化合物は、1種単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

【0169】有機塩基性化合物の使用量は、組成物の固形分を基準として、通常、0.001~10重量%、好ましくは0.01~5重量%である。0.001重量%未満では上記有機塩基性化合物の添加の効果が得られない。一方、10重量%を超えると感度の低下や非照射部の現像性が悪化する傾向がある。

【0170】(F)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤((F)成分)

本発明のポジ型感放射線性組成物は、(F)成分を含有することが好ましい。(F)成分としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤及びフッ素原子と珪素原子の両方を含有する界面活性剤の少なくとも1種の界面活性剤である。本発明のポジ型感放射線性組成物が上記界面活性剤とを含有することにより、250nm以下、特に220nm以下の露光光源の使用時に、感度、

解像力、基板密着性、耐ドライエッチング性が優れ、経時保存後のパーティクル発生が少なく、更に現像欠陥とスカムの少ないレジストパターンが得られる。これらの界面活性剤として、例えば特開昭62-36663号、特開昭61-226746号、特開昭61-226745号、特開昭62-170950号、特開昭63-34540号、特開平7-230165号、特開平8-62834号、特開平9-54432号、特開平9-5988号記載の界面活性剤を挙げることができ、下記市販の界面活性剤をそのまま用いることもできる。使用できる市販の界面活性剤として、例えばエフトップEF301、EF303、(新秋田化成(株)製)、フロラードFC430、431(住友スリーエム(株)製)、メガファックF171、F173、F176、F189、R08(大日本インキ(株)製)、サーフロンS-382、SC101、102、103、104、105、106(旭硝子(株)製)、トロイゾルS-366(トロイケミカル(株)製)等のフッ素系界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を挙げることができる。またポリシロキサンポリマーKP-341(信越化学工業(株)製)もシリコン系界面活性剤として用いることができる。

【0171】上記界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常0.001重量%~2重量%、好ましくは0.01重量%~1重量%である。これらの界面活性剤は1種単独であるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0172】本発明のポジ型感放射線性組成物には必要に応じて、更に染料、顔料、可塑剤、上記以外の界面活性剤、光増感剤、及び現像液に対する溶解性を促進させるフェノール性OH基を2個以上有する化合物などを含有させることができる。

【0173】本発明で使用できるフェノール性OH基を2個以上有する化合物は、好ましくは分子量1000以下のフェノール化合物である。また、分子中に少なくとも2個のフェノール性水酸基を有することが必要であるが、これが10を越えると、現像ラチチュードの改良効果が失われる。また、フェノール性水酸基と芳香環との比が0.5未満では膜厚依存性が大きく、また、現像ラチチュードが狭くなる傾向がある。この比が1.4を越えると該組成物の安定性が劣化し、高解像力及び良好な膜厚依存性を得るのが困難となって好ましくない。

【0174】このフェノール化合物の好ましい添加量は、アルカリ可溶性樹脂に対して2~50重量%であり、更に好ましくは5~30重量%である。50重量%を越えた添加量では、現像残渣が悪化し、また現像時にパターンが変形するという新たな欠点が発生して好ましくない。

【0175】このような分子量1000以下のフェノール化合物は、例えば、特開平4-122938号、特開平2-28531号、米国特許第4916210号、欧

州特許第219294号等に記載の方法を参考にして、当業者に於て容易に合成することが出来る。フェノール化合物の具体例を以下に示すが、本発明で使用する化合物はこれらに限定されるものではない。

【0176】レゾルシン、フロログルシン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、アセトン-ピロガロール縮合樹脂、フロログルコシド、2, 4, 2', 4'-ビフェニルテトラオール、4, 4'-チオビス(1, 3-ジヒドロキシ)ベンゼン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルエーテル、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホキシド、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシジフェニルスルホン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4, 4-(α -メチルベンジリデン)ビスフェノール、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン、 α , α' , α'' -トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1-エチル-4-イソプロピルベンゼン、1, 2, 2-トリス(ヒドロキシフェニル)プロパン、1, 1, 2-トリス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2, 5, 5-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、1, 2-テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1, 3-トリス(ヒドロキシフェニル)ブタン、バラ[α , α , α' , α' -テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)]-キシレン等を挙げることができる。

【0177】〔ポジ型感放射線性組成物の調製及びその使用〕以上、本発明のポジ型感放射線性組成物に含有される各成分を説明した。次に、本発明のポジ型感放射線性組成物の調製方法及びその使用方法について説明する。本発明の組成物は、上記各成分を溶解する前記溶媒に溶かして支持体上に塗布する。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、メチルエチルケトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、ビルビン酸プロピル、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフラン等が好ましく、これらの溶媒を単独あるいは混合して使用する。

【0178】上記の中でも、好ましい溶媒としては2-

ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル、N-メチルピロリドン、テトラヒドロフランを挙げることができる。

【0179】本発明において、有機溶剤としては、単独で用いても混合して用いても良いが、構造中に水酸基を含有する溶剤と、水酸基を含有しない溶剤とを混合した混合溶剤を使用することが好ましい。これによりレジスト液保存時のパーティクル発生を軽減することができる。水酸基を含有する溶剤としては、例えば、エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、乳酸エチル等を挙げることができ、これらの内でプロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチルが特に好ましい。水酸基を含有しない溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチル、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができ、これらの内で、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、 γ -ブチロラクトン、シクロヘキサノン、酢酸ブチルが特に好ましく、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチルエトキシプロピオネート、2-ヘプタノンが最も好ましい。

【0180】水酸基を含有する溶剤と水酸基を含有しない溶剤との混合比(重量)は、1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10、更に好ましくは20/80~60/40である。水酸基を含有しない溶剤を50重量%以上含有する混合溶剤が塗布均一性の面で特に好ましい。特にプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとプロピレングリコールモノメチルエーテルを90:10~50:50(重量比)で混合した混合溶剤が好ましい。

【0181】この際、上記溶媒に上記した(F)フッ素系及び/又はシリコン系界面活性剤を加えることが好ましい。また、(F)成分以外の界面活性剤を添加することができる。そのような界面活性剤として、具体的には、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエ

チレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アクリル酸系もしくはメタクリル酸系（共）重合ポリフローノ₆、75、ノ₆、95（共栄社油脂化学工業（株）製）等を挙げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の組成物中の固形分を基準として、通常、2重量%以下、好ましくは1重量%以下である。

【0182】上記組成物を精密集積回路素子の製造に使用されるような基板（例：シリコン／二酸化シリコン被覆、SiON、TiN、SOG）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により塗布後、所定のマスクを通して照射し、バークを行い現像することにより良好なレジストパターンを得ることができる。

【0183】また、露光光源がDUV光の場合、反射防止膜を設けた基板上へレジスト膜を塗布することが好ましい。これにより定在波が低減され、解像力が向上する。好ましい反射防止膜としてはブリュワーサイエンス社のDUVシリーズ、あるいはシプレー社のARシリーズ等が挙げられる。

【0184】本発明のポジ型感放射線性組成物の現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ性水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ性水溶液にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することもできる。

【0185】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明の範囲がこれによりいささかも限定されるものではない。

【0186】合成例1（（A）成分である酸発生剤；I

A-1の合成）

窒素気流下テトラロン10gをN，N-ジメチルホルムアミド100mlに溶解させ、これにトリエチルアミン50mlを加えた。この溶液にクロロトリメチルシラン14.9gをゆっくり加え、120℃で2時間反応させた。反応液を室温まで冷却した後ヘキサン200mlを加え、これを飽和炭酸水素ナトリウム溶液で2回洗浄し、乾燥、濃縮した。組成物を減圧蒸留により精製するとテトラロンのエノールシリルエーテル13gを得た。窒素気流下テトラロンのエノールシリルエーテル5gとテトラメチレンスルホキシド2.4gをクロロホルム50mlに溶解させ、この溶液を-10℃に冷却した。これにトリフロロ酢酸無水物4.8gを30分かけて加え、そのまま30分反応させた。反応液にノナフロブタンスルホン酸カリウム7.7gの水溶液を加え、よく攪拌した後クロロホルム相を分液、さらに水相をクロロホルムで抽出した。クロロホルム相を濃縮し、粗生成物を得た。これをジイソプロピルエーテルで洗浄すると化合物例（IA-1）を4.2g得た。（IA-2）～（IA-48）についても同様の方法で合成した。

【0187】合成例2（IB-1の合成）

塩化アルミニウム22.7gを四塩化炭素100mlに溶解させ、氷冷下これにチオアニソール10g、クロロ酢酸クロリド20gを滴下して加えた。混合液を2時間還流して反応させた。反応液を氷に注ぎ、濃塩酸15mlを加えて30分攪拌した。水相を取り出しこれにノナフロブタンスルホン酸カリウム24.5gの水溶液を加えると粉体が析出した。これをろ取り酢酸エチル／アセトンから再結晶すると化合物例（IB-1）が12.6g得られた（IB-2）～（IA-24）についても同様の方法で合成した。

【0188】合成例3〔（B）成分である樹脂の合成〕

（1）<p-（1-（シクロヘキシルエトキシ）エトキシ）スチレン／p-ヒドロキシスチレン（30／70）（樹脂A-25）の合成>

p-ヒドロキシスチレン（日本曹達製VP-8000）70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にビリジニウム-p-トルエンスルホネート0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にm-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にトリエチルアミン0.28g、酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が54g得られた。

【0189】（2）<p-（1-（シクロヘキシルエトキシ）エトキシ）スチレン／p-アセトキシスチレン／

p-ヒドロキシスチレン (30/10/60) 樹脂A-38の合成>

p-ヒドロキシスチレン (日本曹達製VP-8000) 70gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (PGMEA) 320gに加熱溶解させ、減圧留去により脱水した後20℃まで冷却した。この溶液にピリジウム-p-トルエンスルホン0.35gおよびシクロヘキサンエタノール22.4gを加えた。この溶液にt-ブチルビニルエーテル17.5gをゆっくり加え、20℃で5時間反応させた。反応液にピリジン5.53gを加え、これに無水酢酸5.9gをゆっくり加えた。室温で1時間反応させ、この溶液に酢酸エチル320mlを加え、これを蒸留水150mlで3回洗浄した。溶剤を留去、濃縮した。得られたオイルをアセトン100mlに溶解させこれを、蒸留水2Lにゆっくりと注いだ。析出した粉体をろ取、乾燥すると目的物が58g得られた。

【0190】(3) 上記(1)及び(2)と同様の方法を用いることにより下記樹脂を合成した。

A-1; p-テトラヒドロピラニルオキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/70) 分子量13000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-3; p-(1-エトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン (35/65) 分子量15000、分散度 (Mw/Mn) 1.1

A-7; p-(1-isoブトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/70) 分子量6000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-15; p-(1-i-ブトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/架橋構造を有する繰返し単位 (25/74/1) 分子量100000、分散度 (Mw/Mn) 2.5

A-36; p-(1-フェネチルオキシエトキシ) スチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/10/60) 分子量11000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

A-41; p-(1-(4-t-ブチルシクロヘキシルカルボキシエトキシ) エトキシスチレン/p-アセトキシスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/10/60) 分子量12000、分散度 (Mw/Mn) 1.1

A-43; p-(1-(シクロヘキシルエトキシ) エトキシ) スチレン/p-t-ブチルスチレン/p-ヒドロキシスチレン (30/8/62) 分子量18000、分散度 (Mw/Mn) 2.3

A-22; p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン (25/75) 分子量13000、分散度 (Mw/Mn) 1.3

A-35; p-(1-ベンジルオキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/p-アセトキシスチレン (20/70/10) 分子量9000、分散度 (Mw/Mn) 1.2

Mn) 1.2

【0191】さらに、(B)成分である下記の樹脂を合成した。

(4) <A-48; p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート (79/21) の合成>

p-ビニルフェノール84.1g、t-ブチルアクリレート22.4gをジオキサン150gに溶解し、1時間窒素気流を導入した。2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル6.91gを添加し、窒素気流下混合液を75℃に加熱し12時間重合を行った。重合終了後、反応液を室温まで冷却し、アセトン150gを添加して希釈後大量のヘキサン中に滴下し、固体のポリマーを得た。アセトン希釈と、ヘキサンへの投入を3回繰返し、残存モノマーを除去した。得られたポリマーを、60℃で減圧乾燥し、ポリマーA-48を得た。NMRによる分析の結果、p-ビニルフェノール:t-ブチルアクリレートの組成比率は79:21であった。Mwは12,000、分散度 (Mw/Mn) は2.6であった。

【0192】(5) <A-16; p-(1-i-ブトキシエトキシ) スチレン/p-ヒドロキシスチレン/t-ブチルアクリレート (20/59/21) の合成>

上記ポリマー (A-48) 20gをプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート (PGMEA) 80gに溶解し、60℃に加熱した後徐々に系を減圧にして20mmHgとし、PGMEAと系中の水を共沸脱水した。共沸脱水の後20℃まで冷却し、イソブチルビニルエーテルを2.2gを添加し、更にp-トルエンスルホン酸を3mg添加した。添加後反応を2時間行い、トリエチルアミン少量添加により酸を中和した。その後、反応液に酢酸エチルを投入し、イオン交換水で洗浄することで塩を除去した。更に、反応液から酢酸エチルと水を減圧留去することで目的物であるポリマーA-16を得た。

【0193】(6) A-51; p-ヒドロキシスチレン/スチレン/t-ブチルアクリレート (78/7/15) (分子量13100、分散度 (Mw/Mn) 2.7) の合成を、上記樹脂A-48と同様に合成した。

(7) <A-49; p-ヒドロキシスチレン/p-(t-ブトキシカルボニルオキシ) スチレン (60/40) の合成>

ポリp-ヒドロキシスチレン (日本曹達製VP-8000、重量平均分子量11000) をピリジン40mlに溶解させ、これに室温攪拌下炭酸ジ-t-ブチル1.28gを添加した。室温で3時間反応させた後、イオン交換水1リットル/濃塩酸20gの溶液に投入した。析出した粉体を、ろ過、水洗、乾燥し、p-ヒドロキシスチレン/p-(t-ブチルオキシカルボニルオキシ) スチレン共重合体 (60/40) を得た。

【0194】実施例1~30、比較例1

表1、2に示す配合に従い、各成分を溶剤に溶解して、

固形分濃度15重量%に調液し、この溶液を0.1 μm のポリエチレン製フィルターでろ過してレジスト溶液を調製した。このレジスト溶液について下記の評価を行った。

【0195】A. KrFエキシマレーザー照射評価
ヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコンウェハー上にDUV42（ブリュワーサイエンス社製）を塗布し215℃で60秒加熱して、膜厚550オングストロームの反射防止膜を設けた。これにレジスト溶液を、スピナーコーターを用いて、均一に塗布し、120℃で90秒間ホットプレート上で加熱乾燥を行い、0.6 μm のレジスト膜を形成させた。このレジスト膜に対し、KrFエキシマレーザーステッパー（NA=0.63）を用いラインアンドスペース用マスクを使用してパターン照射し、照射後すぐに110℃で90秒間ホットプレート上

で加熱した。更に2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイド水溶液で23℃下60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンから下記の方法でレジストの性能を評価した。その結果を表3に示す。

【0196】（感度評価法）0.20 μm のラインアンドスペースパターンを再現する照射量（ mJ/cm^2 ）をもって評価した。

【0197】（解像力）0.18 μm のラインアンドスペース（1/1）のマスクパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0198】

【表1】

	(A)成分 本発明の酸 発生剤(g)	その他の酸発 生剤(g)	(B)成分(g)	(C)成分 (g)	(E)成分 塩基性化合物 (g)	(F)成分 界面活性 剤(0.02g)	溶剤
実施例1	IA-1(0.3)		A-25(10)		(1)(0.05)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例2	IA-2(0.2)		A-38(10)		(1)(0.05)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例3	IA-3(0.4)		A-36(10)		(2)(0.02)	W-2	PGMEA
実施例4	IA-4(0.3)		A-43(10)		(2)(0.02)	W-4	PGMEA
実施例5	IA-6(0.4)	PAG4-19(0.1)	A-35(10)		(3)(0.05)	W-4	EL/EEP
実施例6	IA-8(0.2)	PAG4-33(0.1)	A-22(10)		(3)(0.01)	W-4	BL
実施例7	IA-9(0.4)	PAG6-2(0.2)	A-38(5) A-3(4)	D-2(1)	(1)(0.02)	W-4	CH
実施例8	IA-15(0.3)	PAG4-36(0.1)	A-25(5) A-51(4)		(4)(0.01)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例9	IA-28(0.3)	PAG4-38(0.2)	A-38(10)	B'-1 (0.1)	(2)(0.005)	W-1	PGMEA
実施例10	IA-29(0.3)	PAG4-37(0.05)	A-38(10)		(4)(0.05)	W-4	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例11	IA-31(0.4)	PAG7-3(0.5)	A-3(10)		(5)(0.02)	W-3	PGMEA
実施例12	IA-32(0.2)	PAG7-5(0.6)	A-51(5) A-3(5)		(1)(0.02)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例13	IA-35(0.2)	PAG5-2(0.1)	A-3(2) A-49(6.5)	D-2(1.5)	(5)(0.01)	W-1	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例14	IA-36(0.3)	PAG3-16(0.1)	A-3(8) A-48(1) A-49(1)	B'-3 (0.1)	(1)(0.01) (5)(0.01)	W-4	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例15	IA-32(0.3)	PAG4-32(0.1)	A-15(10)		(4)(0.05)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例16	IA-33(0.4) IA-36(0.03)		A-1(10)		(2)(0.02)	W-4	EL/EEP
実施例17	IA-30(0.2)	PAG3-22(0.2)	A-48(5) A-49(5)		(4)(0.02)	W-4	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例18	IA-16(0.2)	PAG4-4(0.1)	A-48(5)		(5)(0.02)	W-2	PGMEA
実施例19	IA-23(0.2)	PAG4-38(0.2)	A-51(10)		(1)(0.01)	W-3	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例20	IA-40(0.3)		A-49(10)		(5)(0.02)	W-1	PGMEA
実施例21	IA-42(0.3)		A-48(5) A-49(5)		(4)(0.02)	W-4	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例22	IB-1(0.4)		A-48(10)		(5)(0.02)	W-2	PGMEA
実施例23	IB-13(0.3)		A-51(10)		(1)(0.01)	W-3	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例24	IB-15(0.3)	PAG4-3(0.1)	A-49(10)		(5)(0.02)	W-1	PGMEA
比較例1	PAG-A(0.3)		A-25(10)		(1)(0.05)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)

【0199】

【表2】

	(A)成分 本発明の酸 発生剤(g)	その他の酸発 生剤(g)	(D)成分(g)	(C)成分 (g)	(E)成分 塩基性化合物 (g)	(F)成分 界面活性 剤(0.02g)	溶剤
実施例25	IA-1(0.3) IA-34(0.02)	PAG4-4(0.2)	p-PHS(8)	D-1(2) B'-2 (0.2)	(1)(0.01) (5)(0.02)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例26	IA-33(0.4)	PAG4-5(0.1)	p-PHS/St (9)	D-2(1)	(1)(0.01) (2)(0.02)	W-4	PGMEA
実施例27	IA-16(0.4)	PAG4-17(0.2)	m-PHS(8)	D-3(1.5)	(1)(0.02)	W-3	EL/EEP
実施例28	IA-6(0.3)		p-PHS(8)	D-1(2) B'-2 (0.2)	(1)(0.01) (5)(0.02)	W-2	PGMEA/ PGME (8/2)
実施例29	IA-31(0.3)		p-PHS/St (9)	D-2(1)	(1)(0.01) (2)(0.02)	W-4	PGMEA
実施例30	IB-1(0.4)		m-PHS(8)	D-3(1.5)	(1)(0.02)	W-3	EL/EEP

【0200】(表1及び2の成分の説明)

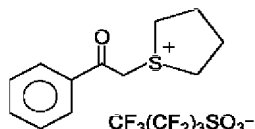
酸発生剤

PAG3-19及び3-22、PAG4-3、4-4、4-5、4-33、4-36、4-37及び4-38、並びに、PAG7-3及び7-5は、前記詳細説明中で例示した化合物に付記した参照番号に相当し、それぞれ市販のものを使用した。

【0201】PAG-Aは、下記の構造の化合物である。

【0202】

【化67】



PAG-A

【0203】アルカリ可溶性樹脂(配合量は固形分としての値である)

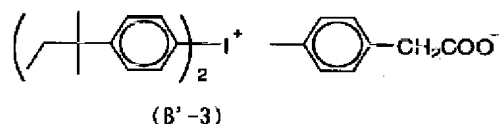
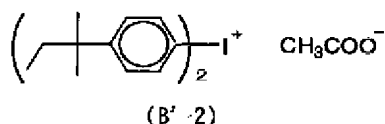
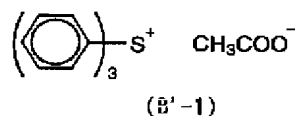
p-PHSは、p-ヒドロキシスチレン重合体(重量平均分子量;13000、分散度;1.1)であり、アルカリ可溶性である。m-PHSは、m-ヒドロキシスチレン重合体(重量平均分子量;12000、分散度;1.3)であり、アルカリ可溶性である。p-PHS/Stは、p-ヒドロキシスチレン/スチレン(モル比;

85:15)共重合体(重量平均分子量;20000、分散度;2.9)であり、アルカリ可溶性である。

【0204】(B'-1)~(B'-3)は、下記の構造の化合物である。

【0205】

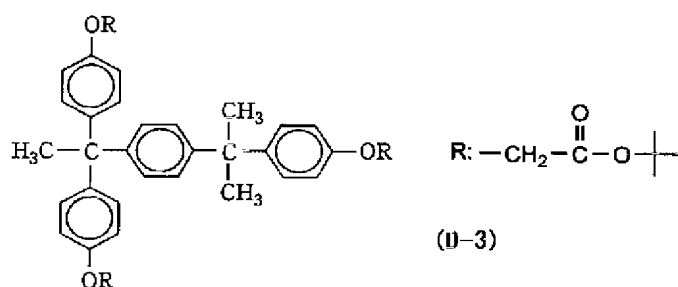
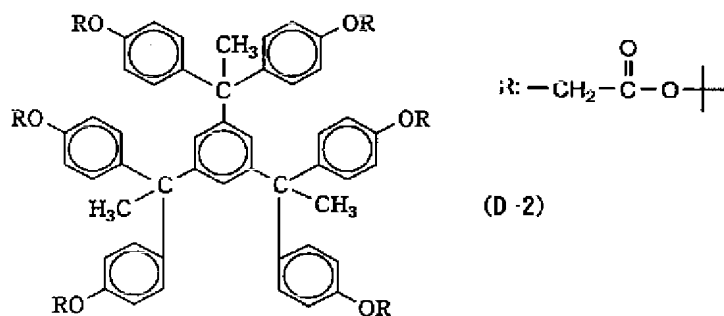
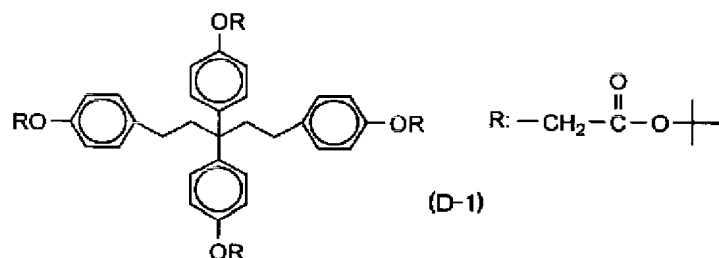
【化68】



【0206】(D-1)~(D-3)は、下記の構造の化合物である。

【0207】

【化69】



【0208】(E) 塩基性化合物成分

- (1); 1, 5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネン
 (2); 2, 4, 5-トリフェニルイミダゾール
 (3); トリ-n-ブチルアミン
 (4); N-ヒドロキシエチルピペリジン
 (5); テトラブチルアンモニウムヒドロキシド

【0209】(F) 界面活性剤成分

- W-1: メガファックF176 (大日本インキ(株) 製) (フッ素系)
 W-2: メガファックR08 (大日本インキ(株) 製) (フッ素及びシリコン系)
 W-3: ポリシロキサンポリマーKP-341 (信越化学工業(株) 製)
 W-4: トロイゾルS-366 (トロイケミカル(株) 製)

【0210】溶剤

- PGMEA: プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート
 PGME: プロピレングリコールモノメチルエーテル(1-メトキシ-2-プロパノール)
 EL: 乳酸エチル
 EEP: エトキシプロピオン酸エチル

BL; γ-ブチロラクトン

CH; シクロヘキサノン

尚、表1、2において複数使用の場合の比は重量比である。

【0211】

【表3】

実施例	感度 (mJ/cm ²)	解像力(μm)
実施例1	9	0.11
実施例2	12	0.11
実施例3	14	0.11
実施例4	13	0.11
実施例5	16	0.11
実施例6	13	0.11
実施例7	15	0.11
実施例8	12	0.11
実施例9	14	0.11
実施例10	15	0.11
実施例11	14	0.11
実施例12	12	0.11
実施例13	15	0.11
実施例14	13	0.11
実施例15	13	0.11
実施例16	15	0.11
実施例17	12	0.11
実施例18	17	0.12
実施例19	19	0.12
実施例20	20	0.12
実施例21	18	0.12
実施例22	17	0.12
実施例23	16	0.12
実施例24	18	0.12
実施例25	9	0.11
実施例26	10	0.11
実施例27	18	0.12
実施例28	11	0.11
実施例29	13	0.11
実施例30	18	0.12
比較例1	25	0.13

【0212】表3に示された結果から下記のことが明らかである。本発明のポジ型感放射線性組成物である実施例1～30のレジスト膜に遠紫外光線であるKrFレーザ光線を照射にすることによって、高解像力、高感度でパターンが形成される。一方、(A)成分を用いない比較例1の場合、解像力、感度が低くなる。

【0213】B. 電子線照射評価

上記表1、2に記載の実施例のうち一部(表4に記載の実施例)を固形濃度14%に調製し、レジスト溶液を得た。但し、実施例8、13、27の組成物には更にベンゾイルオキシビニルエーテル(安息香酸ビニルオキシエチル)1gを添加した。そのレジスト溶液をスピコートによりヘキサメチルジシラザン処理を施したシリコ

ン基板上に均一に塗布し、120℃で60秒間ホットプレート上で加熱、乾燥を行い、0.4μmのレジスト膜を形成した。このレジスト膜を、電子線プロジェクターリソグラフィー装置(加速電圧100keV)で照射し、照射後直ぐに110℃で90秒間ホットプレート上で加熱した。更に2.38重量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で23℃で60秒間現像し、30秒間純水にてリンスした後、乾燥した。このようにして得られたシリコンウェハー上のパターンから下記の方法でレジストの性能を評価した。その結果を表4に示す。

【0214】(感度評価法)0.15μmのコンタクトホールパターンを再現する照射量(μC/cm²)をもって評価した。

(解像力評価法)解像力は0.15μmのコンタクトホールパターンを再現する照射量における限界解像力を表す。

【0215】

【表4】

実施例	感度 (μC/cm ²)	解像力(μm)
実施例1	3	0.06
実施例8	4	0.06
実施例13	4	0.06
実施例17	5	0.06
実施例25	5	0.06
実施例26	7	0.07
実施例27	5	0.06
比較例1	9	0.09

【0216】上記表4の結果から、本発明の組成物は、さらに電子線照射によって、高感度、高解像力でパターンが形成される。

【0217】

【発明の効果】本発明のポジ型感放射線性組成物は、超微細加工が可能な短波長の露光光源及びポジ型化学増幅レジストを用いたリソグラフィー技術にあって、高感度、高解像力でパターンが形成される。また、照射用エネルギー線として電子線を用いた場合でも優れた性能を示す。